

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

COM. US 2001/0053833 A1

Full
Text

AN - 2002-238953 [29] WPIDS

DNC C2002-071965

TI New metallocene compound, useful as olefin polymerization catalyst, comprises heteroaromatic group of unsubstituted heteroaromatic ring or heteroaromatic ring having substituent(s) bonded to ring.

DC A17 E11 E12

IN KIMURA, M; NAKANO, M; OHGI, Y; USHIODA, T; UWAI, T; YAMAMOTO, K; YAMAZAKI, H

PA (CHCC) CHISSO CORP

CYC 3

PI US2001053833 A1 20011220 (200229)* 26p C08F-004-44

DE--10125356 A1 20020124 (200229) C07F-017-00

JP2002047313 A 20020212 (200229) 16p C08F-010-06

JP2002128832 A 20020509 (200234) 17p C08F-210-16

JP2002194016 A 20020710 (200260) 26p C08F-004-64

ADT US2001053833 A1 2001US-0861726 20010522; DE--10125356 A1 2001DE-1025356 20010523; JP2002047313 A 2000JP-0321373 20001020; JP2002128832 A 2000JP-0321376 20001020; JP2002194016 A 2001JP-0149062 20010518

PRAI 2000JP-0321376 20001020; 2000JP-0151673 20000523; 2000JP-0151674 20000523; 2000JP-0321373 20001020; 2000JP-0321374 20001020

IC ICM C07F-017-00; C08F-004-44; C08F-004-64; C08F-010-06; C08F-210-16

ICS C08F-002-00; C08F-004-645; C08F-004-74

AB US2001053833 A UPAB: 20020508

NOVELTY - A metallocene compound comprises heteroaromatic group of unsubstituted heteroaromatic ring or a heteroaromatic ring having substituent(s) bonded to the ring. The substituent is 1-20 carbon hydrocarbon or silicon-containing 1-20 carbon hydrocarbon.

DETAILED DESCRIPTION - A metallocene compound of a formula Q(C5H4-mR1m)(C5H4-nR2n)MXY is new.

m = 1-3 (preferably 3);

R1, R2 = 1-20C hydrocarbon, silicon-containing 1-20C hydrocarbon, or heteroaromatic group of unsubstituted heteroaromatic ring or a heteroaromatic ring having 1-20C hydrocarbon or silicon-containing 1-20C hydrocarbon substituent(s) bonded to the ring;

Q = hydrocarbon, unsubstituted silylene, hydrocarbon-substituted silylene or boron compound having R3nNB structure;

R3 = 1-20C hydrocarbon, silicon-containing 1-20C hydrocarbon or heteroaromatic group;

M = titanium, zirconium or hafnium;

X, Y = hydrogen, halogen or hydrocarbon;

C5H4-mR1m and C5H4-nR2n = cyclopentadienyl ring;

Q = divalent for crosslinking of (C5H4-mR1m) and (C5H4-nR2n).

R1 and R2 are substituent bonded respectively to the C5H4-m and C5H4-n. One pair of R's and R2n are bonded to each other to form ring(s). One of pair of R's and R1m may be bonded to each other to form ring(s) when m is 2 or 3. The rings formed by the pair of R1's and pair of R2's have substituent(s) bonded to the ring. The substituent is 1-20C hydrocarbon or silicon-containing 1-20C hydrocarbon. At least one of the substituent is substituents R1m or R2n. The substituent(s) bonded to ring formed by one pair of the R1's or by one pair of R2's is heteroaromatic group having a ring and substituent bonded to the ring.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(1) an olefin polymerization catalyst comprising a metallocene compound and an activating compound; and

(2) a method for producing an olefin polymer by using the olefin polymerization catalyst.

USE - As olefin polymerization catalyst.

ADVANTAGE - The inventive metallocene compound is capable of producing an olefin polymer having a high polymerization activity, high yield of polymerization, a high molecular weight, and a stereoregularity controlled to an extremely high degree metallocene catalyst.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-194016

(P2002-194016A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 F 4/64
10/06

識別記号

F I

C 0 8 F 4/64
10/06

テマコード* (参考)

4 J 0 2 8
4 J 1 2 8

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2001-149062(P2001-149062)

(22) 出願日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(31) 優先権主張番号 特願2000-151673(P2000-151673)

(32) 優先日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-321374(P2000-321374)

(32) 優先日 平成12年10月20日 (2000.10.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 中野 正人

千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
石油化学株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 潮田 勉

千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
石油化学株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 山崎 博史

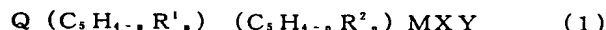
埼玉県所沢市松ヶ丘2丁目41番10号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタロセン化合物、それを含むオレフィン重合用触媒および該触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高分子量で、かつ立体規則性が極めて高度に制御されたオレフィン重合体を製造することができる合成コストの優れたメタロセン化合物、該メタロセン化合物



式中、 $(C_5H_4R^1)$ および $(C_5H_4R^2)$ はシクロペンタジエニル基を示し、 C_5H_4 および C_5H_4 はシクロペンタジエニル環を示す。 R^1 及び R^2 で示される結合基群、ならびに、前記一対の R^1 が形成する環および前記一対の R^2 が形成する環に結合する結合基もし

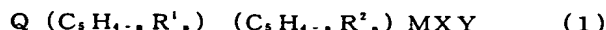
を含むメタロセン触媒、およびそれを使用するオレフィン重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 メタロセン化合物を下記式 (1) のように構成する。

くは結合基群のうち、少なくとも1つの結合基は、ヘテロ芳香族基であり、該ヘテロ芳香族基は、ヘテロ芳香族環と、該ヘテロ芳香族環に結合する少なくとも1つの結合基を有しており、該結合基は、炭素数1〜20の炭化水素基もしくはケイ素含有炭化水素基である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるメタロセン



(式中、 $(C_5H_4R^1)$ および $(C_5H_4R^2)$ はシクロペンタジエニル基を示し、 C_5H_4 および C_5H_4 はシクロペンタジエニル環を示す。 m は1~3の整数を示し、 n は、 m とは独立して、2または3の整数を示す。 R^1 および R^2 は、それぞれ、 C_5H_4 および C_5H_4 に結合する結合基であり、互いに独立して、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基もしくはヘテロ芳香族基を示す。 R^1 のそれぞれ、及び R^2 のそれぞれは、互いに同一でも異なってもよい。ヘテロ芳香族基は、ヘテロ芳香族環と、必要によって、該環に結合する少なくとも1つの結合基を有しており、該結合基は、炭素数1~20の炭化水素基もしくはケイ素含有炭化水素基である。 R^2 のうち一対の R^2 は互いに結合して少なくとも1つの環を形成している。 m が2または3の整数である場合、 R^1 のうち1対の R^1 は互いに結合し、前記一対の R^2 が形成する環とは独立して、少なくとも1つの環を形成していてもよい。前記一対の R^1 が形成する環及び前記一対の R^2 が形成する環は、互いに独立して、該環に結合する少なくとも1つの結合基を有していてもよく、該結合基は、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基もしくはヘテロ芳香族基である。ヘテロ芳香族基は、ヘテロ芳香族環と、必要によって、該芳香族環に結合する少なくとも1つの結合基を有しており、該結合基は、炭素数1~20の炭化水素基もしくはケイ素含有炭化水素基である。但し、 R^1 及び R^2 で示される結合基群、ならびに、前記一対の R^1 が形成する環および前記一対の R^2 が形成する環に結合する結合基もしくは結合基群のうち、少なくとも1つの結合基は、ヘテロ芳香族基であり、該ヘテロ芳香族基は、ヘテロ芳香族環と、該ヘテロ芳香族環に結合する少なくとも1つの結合基を有しており、該結合基は、炭素数1~20の炭化水素基もしくはケイ素含有炭化水素基である。 Q は、 $(C_5H_4R^1)$ および $(C_5H_4R^2)$ を架橋するいずれも2価の、炭化水素基、非置換シリレン基、炭化水素置換シリレン基、もしくは R^2 NB構造を有するホウ素化合物である。ここで、 R^2 は、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基もしくはヘテロ芳香族基である。 M はチタン原子、ジルコニウム原子もしくはハフニウム原子を示す。 X および Y は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を示す。)

【請求項2】 n が整数3であり、互いに結合して少なくとも1つの環を形成している1対の R^2 以外の R^2 がヘテロ芳香族基であって、該ヘテロ芳香族基が、ヘテロ芳香族環と、該ヘテロ芳香族環に結合する少なくとも1つの結合基を有しており、該結合基が、炭素数1~20の炭化水素基もしくはケイ素含有炭化水素基であることを

化合物。

特徴とする請求項1記載のメタロセン化合物。

【請求項3】 n が整数3であり、互いに結合して少なくとも1つの環を形成している1対の R^2 以外の R^2 が、シクロペンタジエニル環 C_5H_4 の2位の位置に結合していることを特徴とする請求項1もしくは2記載のメタロセン化合物。

【請求項4】 メタロセン化合物が、 R^1 および R^2 の相違、及びシクロペンタジエニル環へのそれらの結合位置の相違のうちの、少なくともいずれかによって、 M を含む対称面が存在しない構造を形成していることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項記載のメタロセン化合物。

【請求項5】 R^1 及び R^2 で示される結合基群、ならびに、前記一対の R^1 が形成する環および前記一対の R^2 が形成する環に結合する結合基もしくは結合基群のうち少なくとも1つの結合基が、ヘテロ芳香族基であり、該ヘテロ芳香族基が、ヘテロ芳香族環と、該ヘテロ芳香族環に結合する少なくとも1つの結合基を有しており、該結合基が、炭素数1~20の炭化水素基もしくはケイ素含有炭化水素基であり、該ヘテロ芳香族環が、2-フリル環、2-チエニル環、2-ベンゾフリル環、もしくは2-ベンゾチエニル環である請求項1~4のいずれか1項記載のメタロセン化合物。

【請求項6】 R^1 及び R^2 で示される結合基群、ならびに、前記一対の R^1 が形成する環および前記一対の R^2 が形成する環に結合する結合基もしくは結合基群のうち、少なくとも1つの結合基が、2-(5-メチル)-フリル基、2-(5-*t*-ブチル)-フリル基、2-(5-トリメチルシリル)-フリル基、2-(5-フェニル)-フリル基、2-(5-メチル)-チエニル基、2-(5-*t*-ブチル)-チエニル基、2-(5-トリメチルシリル)-チエニル基、2-(5-フェニル)-チエニル基、2-(4,5-ジメチル)-フリル基、2-(4,5-ジメチル)-チエニル基、2-ベンゾフリル基、もしくは2-ベンゾチエニル基である請求項5記載のメタロセン化合物。

【請求項7】 メタロセン化合物が、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビ

ス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-チエニル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-チエニル)-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-チエニル)-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライドである請求項6記載のメタロセン化合物。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか1項記載のメタロセン化合物と、活性化化合物、および所望により有機アルミニウム化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項9】 請求項1~7のいずれか1項記載のメタロセン化合物と、活性化化合物、微粒子担体、および、所望により有機アルミニウム化合物を用いて製造される担持型触媒成分と、有機アルミニウム化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項10】 請求項1~7のいずれか1項記載のメタロセン化合物、イオン交換性層状化合物もしくは無機珪酸塩、および、所望により有機アルミニウム化合物を用いて製造される担持型触媒成分と、有機アルミニウム化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項11】 請求項8~10のいずれか1項記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィン重合体を製造する方法。

【請求項12】 オレフィン重合体が、プロピレン単重合体、もしくは、共重合体の重量基準でプロピレン単位を50重量%以上含有するプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとのプロピレン/オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項11記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項13】 オレフィン重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの2, 1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数およびプロピレンモノマーの1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が、いずれも0.05mol%未満であることを特徴とする請求項12記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか1項記載のメタロセン化合物と、活性化化合物、および所望により有機アルミニウム化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項9】 請求項1~7のいずれか1項記載のメタロセン化合物と、活性化化合物、微粒子担体、および、所望により有機アルミニウム化合物を用いて製造される担持型触媒成分と、有機アルミニウム化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項10】 請求項1~7のいずれか1項記載のメタロセン化合物、イオン交換性層状化合物もしくは無機珪酸塩、および、所望により有機アルミニウム化合物を用いて製造される担持型触媒成分と、有機アルミニウム化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項11】 請求項8~10のいずれか1項記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィン重合体を製造する方法。

【請求項12】 オレフィン重合体が、プロピレン単重合体、もしくは、共重合体の重量基準でプロピレン単位を50重量%以上含有するプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとのプロピレン/オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項11記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項13】 オレフィン重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの2, 1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数およびプロピレンモノマーの1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が、いずれも0.05mol%未満であることを特徴とする請求項12記載のオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オレフィン重合用触媒成分として有用な新規メタロセン化合物に係り、さらに詳しくは、特定のヘテロ芳香族基を有する特定のメタロセン化合物に関する。更に、本発明は、前記メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒、およびそれを

使用するオレフィン重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来からオレフィンの重合に使用されてきたチーグラ-ナック触媒に代わり、遷移金属原子に π 電子供与性基、たとえば、非置換または置換されたシクロペンタジエニル基、非置換または置換されたインデニル基、非置換または置換されたテトラヒドロインデニル基、非置換または置換されたフルオレニル基などの非置換または置換されたシクロアルカジエニル基を含有する多座配位性化合物を配位させた錯体化合物であるメタロセン化合物が一部使用され始めている。

【0003】特に近年においては、遷移金属原子1モル当たりのオレフィン重合活性がより高いメタロセン化合物が種々提案されている。例えば、置換された2個のシクロアルカジエニル基を2価の結合基で架橋した多座配位性化合物を遷移金属原子に配位させたキラルなメタロセン化合物が提案されている(J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11316-11322)。そして、該化合物を触媒に使用して重合された炭素数3以上の α -オレフィン重合体、特にプロピレン重合体が高い立体規則性を有することが報告されている。

【0004】さらに、オレフィンの重合において高い重合活性を奏するメタロセン化合物の開発が続けられている。そして、シクロアルカジエニル環に結合する置換基、またはシクロアルカジエニル環の環自体を構成する原子として、ヘテロ原子を導入したメタロセン化合物が種々提案されている。

【0005】たとえば、特開平7-258282号公報には、インデニル基の2-位を窒素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子、ビスマス原子などのヘテロ原子を含有する飽和基で置換したメタロセン化合物、具体的には2つの2-ピロリジノ-1-インデンを2価の結合基で架橋し、これを遷移金属原子に配位させたメタロセン化合物が開示されている。

【0006】また、特開平8-183814号公報には、インデニル基の4-位を1-ピロリル基、1-インドリル基などで置換したメタロセン化合物、具体的には2つの4-(1-インドリル)-2-メチルインデンを2価の結合基で架橋し、これを遷移金属原子に配位させたキラルなメタロセン化合物が開示されている。

【0007】さらに、J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 10786-10787には、シクロペンタジエニル環にチオフェン環またはピロール環を縮合させた2つのヘテロ原子含有シクロアルカジエニルを2価の結合基で架橋し、これを遷移金属原子に配位させたメタロセン化合物が開示されている。また、特開平8-333379号公報には、ピリジル基、キノリル基などを置換基として有するメタロセン化合物が開示されている。

【0008】これらのメタロセン化合物は、一般に、高分子量のオレフィン重合体を得ること、及び、得られる

オレフィン重合体の立体規則性を高度に制御可能とすることを主眼に開発されてきた。

【0009】しかしながら、T. Suganoによって、「SPO '99 (1999)」の31~53頁に報告されているように、メタロセン触媒を用いてプロピレン/エチレン共重合体を製造すると、一般に、エチレンの共重合量が増すにつれて、得られる共重合体の分子量がプロピレン単独重合体の分子量に比べて低下する。このため、エチレンの含有量が高い場合であっても十分に高い分子量を有するプロピレン/エチレン共重合体を製造することのできるメタロセン化合物の開発が望まれていた。

【0010】一方、立体規則性の制御されたオレフィン重合体としては、例えば、特開平10-273507号公報に、(A)頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、 ^{13}C -NMR核磁気共鳴スペクトル法(^{13}C -NMR)で測定したアイソタクチックトリアド分率が97%以上であること、(B) ^{13}C -NMRで測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5~2.0mol%であり、かつプロピレンモノマーの1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.06~0.4mol%の範囲であること、(C)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量Mwが10,000~1,000,000の範囲にあることを充足する高立体規則性プロピレン重合体が報告されている。

【0011】また、特開平11-171925号公報には、(A)頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、 ^{13}C -NMRで測定したアイソタクチックトリアド分率が98%以上、(B) ^{13}C -NMRで測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.03mol%以下、かつプロピレンモノマーの1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.06mol%以上、(C)重量平均分子量が10,000~1,000,000、(D)融点が160℃以上である高立体規則性プロピレン重合体が報告されている。

【0012】更に、特開平7-145212号公報には、(A)頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、 ^{13}C -NMRで測定したトリアドタクティシティーが90.0%以上であり、(B) ^{13}C -NMRで測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.7mol%以上、かつ、プロピレンモノマーの1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05mol%以下であり、(C)135℃、デカリン中で測定した極限粘度が0.1~12dl/gの範囲にある、高剛性、高耐熱性のプロピレン重合体が報告されている。

【0013】また、特開平7-149832号公報に

10

20

30

40

50

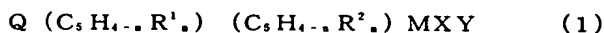
は、(A) プロピレン単位を95~99.5モル%、エチレン単位を0.5~5モル%含んでなり、(B) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、 ^{13}C -NMRで測定したトリアドタクティシティが90.0%以上であり、(C) ^{13}C -NMRで測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5mol%以上、かつ、プロピレンモノマーの1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05mol%以下であり、(D) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度が0.1~1.2dl/gの範囲

にある、高剛性で高耐熱性のプロピレン共重合体が報告されている。

【0014】しかしながら、メタロセン化合物を触媒に用いてプロピレン重合体を製造する場合において、プロピレン重合体中でのプロピレンモノマーの2,1挿入反応に起因する異種結合及び1,3挿入反応に起因する異種結合が、共に0.05mol%未満であるほどに立体規則性が極めて高度に制御されたプロピレン重合体を製造することは困難なことであった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高分子量



(尚、式中、 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{..R}^1\text{..})$ および $(\text{C}_5\text{H}_4\text{..R}^2\text{..})$ はシクロペンタジエニル基を示し、 $\text{C}_5\text{H}_4\text{..}$ および $\text{C}_5\text{H}_4\text{..}$ はシクロペンタジエニル環を示す。 m は1~3の整数を示し、 n は、 m とは独立して、2または3の整数を示す。 R^1 および R^2 は、それぞれ、 $\text{C}_5\text{H}_4\text{..}$ および $\text{C}_5\text{H}_4\text{..}$ に結合する結合基であり、互いに独立して、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基もしくはヘテロ芳香族基を示す。 R^1 のそれぞれ、及び R^2 のそれぞれは、互いに同一でも異なってもよい。ヘテロ芳香族基は、ヘテロ芳香族環と、必要によって、該環に結合する少なくとも1つの結合基を有しており、該結合基は、炭素数1~20の炭化水素基もしくはケイ素含有炭化水素基である。 R^2 のうち一対の R^2 は互いに結合して少なくとも1つの環を形成している。 m が2または3の整数である場合、 R^1 のうち1対の R^1 は互いに結合し、前記一対の R^2 が形成する環とは独立して、少なくとも1つの環を形成していてもよい。前記一対の R^1 が形成する環及び前記一対の R^2 が形成する環は、互いに独立して、該環に結合する少なくとも1つの結合基を有していてもよく、該結合基は、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基もしくはヘテロ芳香族基である。ヘテロ芳香族基は、ヘテロ芳香族環と、必要によって、該芳香族環に結合する少なくとも1つの結合基を有しており、該結合基は、炭素数1~20の炭化水素基もしくはケイ素含有炭化水素基である。但し、 R^1 、及び R^2 、で示される結合基群、ならびに、前記一対の R^1 が形成する環および前記一対の R^2 が形成する環に結合する結合基もしくは結合基群のうち、少なくとも1つの

で、かつ立体規則性が極めて高度に制御されたオレフィン重合体を製造することができるメタロセン化合物、該メタロセン化合物を含むメタロセン触媒、およびそれを使用するオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、高い重合活性かつ高い重合収率で、高分子量で立体規則性が極めて高度に制御されたオレフィン重合体を製造することができる合成コストに優れたメタロセン化合物、該メタロセン化合物を含むメタロセン触媒、およびそれを使用するオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために、メタロセン化合物の構造と、得られるオレフィン重合体の分子量および立体規則性の関連を検討したところ、特定のヘテロ芳香族基を有する特定のメタロセン化合物を用いることにより、本発明の目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】即ち、本発明は下記に示される。

【0018】(1) 下記一般式(1)で表されるメタロセン化合物。

結合基は、ヘテロ芳香族基であり、該ヘテロ芳香族基は、ヘテロ芳香族環と、該ヘテロ芳香族環に結合する少なくとも1つの結合基を有しており、該結合基は、炭素数1~20の炭化水素基もしくはケイ素含有炭化水素基である。 Q は、 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{..R}^1\text{..})$ および $(\text{C}_5\text{H}_4\text{..R}^2\text{..})$ を架橋するいずれも2価の、炭化水素基、非置換シリレン基、炭化水素置換シリレン基、もしくは R^2 は、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基もしくはヘテロ芳香族基である。 M はチタン原子、ジルコニウム原子もしくはハフニウム原子を示す。 X および Y は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を示す。)

【0019】(2) n が整数3であり、互いに結合して少なくとも1つの環を形成している1対の R^2 以外の R^2 がヘテロ芳香族基であって、該ヘテロ芳香族基が、ヘテロ芳香族環と、該ヘテロ芳香族環に結合する少なくとも1つの結合基を有しており、該結合基が、炭素数1~20の炭化水素基もしくはケイ素含有炭化水素基であることを特徴とする(1)項記載のメタロセン化合物。

【0020】(3) n が整数3であり、互いに結合して少なくとも1つの環を形成している1対の R^2 以外の R^2 が、シクロペンタジエニル環 $\text{C}_5\text{H}_4\text{..}$ の2位の位置に結合していることを特徴とする(1)もしくは(2)項記載のメタロセン化合物。

【0021】(4) メタロセン化合物が、 R^1 および R^2 の相違、及びシクロペンタジエニル環へのそれらの結合位置の相違のうちの、少なくともいずれかによって、 M

を含む対称面が存在しない構造を形成していることを特徴とする(1)～(3)項のいずれか1項に記載のメタロセン化合物。

【0022】(5) R^1 、及び R^2 、で示される結合基群、ならびに、前記一對の R^1 が形成する環および前記一對の R^2 が形成する環に結合する結合基もしくは結合基群のうち少なくとも1つの結合基が、ヘテロ芳香族基であり、該ヘテロ芳香族基が、ヘテロ芳香族環と、該ヘテロ芳香族環に結合する少なくとも1つの結合基を有しており、該結合基が、炭素数1～20の炭化水素基もしくはケイ素含有炭化水素基であり、該ヘテロ芳香族環が、2-フリル環、2-チエニル環、2-ベンゾフリル環、もしくは2-ベンゾチエニル環である(1)～(4)項のいずれか1項に記載のメタロセン化合物。

【0023】(6) R^1 、及び R^2 、で示される結合基群、ならびに、前記一對の R^1 が形成する環および前記一對の R^2 が形成する環に結合する結合基もしくは結合基群のうち、少なくとも1つの結合基が、2-(5-メチル)-フリル基、2-(5-*t*-ブチル)-フリル基、2-(5-トリメチルシリル)-フリル基、2-(5-フェニル)-フリル基、2-(5-メチル)-チエニル基、2-(5-*t*-ブチル)-チエニル基、2-(5-トリメチルシリル)-チエニル基、2-(5-フェニル)-チエニル基、2-(4, 5-ジメチル)-フリル基、2-(4, 5-ジメチル)-チエニル基、2-ベンゾフリル基、もしくは2-ベンゾチエニル基である

(5)項記載のメタロセン化合物。

【0024】(7)メタロセン化合物が、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-チエニル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、もしくは、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライドである(6)項記載のメタロセン化合物。

ニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-チエニル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-チエニル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライド、もしくは、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロライドである(6)項記載のメタロセン化合物。

【0025】(8)前記(1)～(7)項のいずれか1項記載のメタロセン化合物と、活性化化合物、および所望により有機アルミニウム化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【0026】(9)前記(1)～(7)項のいずれか1項記載のメタロセン化合物と、活性化化合物、微粒子状担体、および、所望により有機アルミニウム化合物を用いて製造される担持型触媒成分と、有機アルミニウム化合物を含むオレフィン重合用触媒。

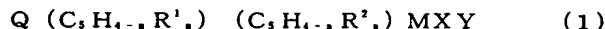
【0027】(10)前記(1)～(7)項のいずれか1項記載のメタロセン化合物、イオン交換性層状化合物もしくは無機珪酸塩、および、所望により有機アルミニウム化合物を用いて製造される担持型触媒成分と、有機アルミニウム化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【0028】(11)前記(8)～(10)項のいずれか1項記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィン

重合体を製造する方法。

【0029】(12) オレフィン重合体が、プロピレン単独重合体、もしくは、共重合体の重量基準でプロピレン単位を50重量%以上含有するプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとのプロピレン/オレフィン共重合体であることを特徴とする(11)項記載のオレフィン重合体の製造方法。

【0030】(13) オレフィン重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマー



尚、式(1)中、 (C_3H_4, R^1) および (C_3H_4, R^2) はシクロペンタジエニル基を示し、 C_3H_4 及び C_3H_4 は、シクロペンタジエニル環を示す。mは1~3の整数を示すが、好ましいのは3の整数である。nは、mとは独立して、2もしくは3の整数を示すが、好ましいのは3の整数である。

【0032】 R^1 および R^2 は、それぞれ、 C_3H_4 および C_3H_4 に結合する結合基であり、互いに独立して、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、もしくはヘテロ芳香族基を示す。 R^1 のそれぞれ、及び R^2 のそれぞれは、互いに同一でも異なってもよい。

【0033】炭素数1~20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、シクロヘキシル基、およびフェニル基が例示でき、好ましいのは、メチル基、t-ブチル基、フェニル基である。

【0034】炭素数1~20のケイ素含有炭化水素基としては、トリメチルシリル基が好ましく例示できる。

【0035】ヘテロ芳香族基は、ヘテロ芳香族環と、所望により、該環に結合する少なくとも1つの結合基を有している。

【0036】ヘテロ芳香族環は、単環もしくは多環構造を有するものが使用できるが、好ましくは単環もしくは2環のヘテロ芳香族環であり、特に好ましくは単環のヘテロ芳香族環である。

【0037】また、ヘテロ芳香族環が有するヘテロ原子は特に限定されない。好ましいのは、ヘテロ原子として、酸素原子もしくはイオウ原子を含むヘテロ芳香族環であり、酸素原子を含むヘテロ芳香族環が特に好ましい。具体的に好ましい芳香族環は、フリル環、チエニル環、ベンゾフリル環もしくはベンゾチエニル環であり、更に好ましいのは、2-フリル環、2-チエニル環、2-ベンゾフリル環もしくは2-ベンゾチエニル環であり、特に好ましいのは、2-フリル環である。

【0038】所望により、ヘテロ芳香族環に結合してもよい結合基は、炭素数1~20の炭化水素基もしくはケイ素含有炭化水素基である。炭素数1~20の炭化水素基及びケイ素含有炭化水素基としては、 C_3H_4 および C_3H_4 に結合する結合基として前記したものと同じ炭

の2, 1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数およびプロピレンモノマーの1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が、いずれも0.05mol%未満であることを特徴とする(12)項記載のオレフィン重合体の製造方法。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明のメタロセン化合物は、下記一般式(1)で表されるメタロセン化合物である。

化水素基及びケイ素含有炭化水素基を挙げることができる。

【0039】ヘテロ芳香族基は、ヘテロ芳香族環と、該環に結合する少なくとも1つの結合基を有するのが好ましい。具体的には、ヘテロ芳香族環が、フリル環、チエニル環、ベンゾフリル環もしくはベンゾチエニル環であり、該環に結合する少なくとも1つの結合基が、メチル基、エチル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フェニル基もしくはトリメチルシリル基であるヘテロ芳香族基を例示できる。更に、好ましいのは、ヘテロ芳香族環が、2-フリル環、2-チエニル環、2-ベンゾフリル環もしくは2-ベンゾチエニル環であり、該環に結合する少なくとも1つの結合基が、メチル基、t-ブチル基、フェニル基もしくはトリメチルシリル基であるヘテロ芳香族基である。具体的には、2-(5-メチル)-フリル基、2-(5-t-ブチル)-フリル基、2-(5-トリメチルシリル)-フリル基、2-(5-フェニル)-フリル基、2-(5-メチル)-チエニル基、2-(5-t-ブチル)-チエニル基、2-(5-トリメチルシリル)-チエニル基、2-(5-フェニル)-チエニル基、2-(4, 5-ジメチル)-フリル基、2-(4, 5-ジメチル)-チエニル基、2-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基を例示することができる。

【0040】 R^2 のうち一対の R^2 は互いに結合し、単環もしくは多環を形成している。環の数は特に制限されないが、好ましくは1~5であり、特に好ましくは1もしくは2である。該1対の R^2 が互いに結合して形成する単環もしくは多環がシクロペンタジエニル環 C_5H_4 と共に構成する環構造として好ましいのは、インデニル環、テトラヒドロインデニル環、ベンゾインデニル環、ジヒドロアズレニル環もしくはシクロペンタフェナンスレン環であり、更に好ましいのは、インデニル環、ベンゾインデニル環、ジヒドロアズレニル環である。

【0041】mが2もしくは3である場合、 R^1 のうち1対の R^1 は互いに結合し、前記一対の R^2 が形成する環とは独立して、少なくとも1つの環(すなわち単環もしくは多環)を形成していてもよい。該1対の R^1 が互いに結合して形成する単環もしくは多環がシクロペンタジエニル環 C_5H_4 と共に構成する環構造として好ましい

のは、インデニル環、テトラヒドロインデニル環、ベンゾインデニル環、ジヒドロアズレニル環もしくはシクロペンタフェナンスレン環であり、更に好ましいのは、インデニル環、ベンゾインデニル環、ジヒドロアズレニル環である。

【0042】前記一対の R^1 が形成する環及び前記一対の R^2 が形成する環は、同一でも異なってもよい。一対の R^1 が形成する環と C_6H_4 とで構成される環構造が、インデニル環、ベンゾインデニル環、もしくはジヒドロアズレニル環であり、一対の R^2 が形成する環と C_6H_4 とで構成される環構造が、インデニル環、ベンゾインデニル環、もしくはジヒドロアズレニル環であるのが好ましい。更に好ましいのは、一対の R^1 が形成する環と C_6H_4 とで構成される環構造、及び、一対の R^2 が形成する環と C_6H_4 とで構成される環構造が、共に、インデニル環、ベンゾインデニル環、もしくはジヒドロアズレニル環であるメタロセン化合物である。

【0043】前記一対の R^1 が形成する環及び前記一対の R^2 が形成する環は、独立して、それぞれの環に結合する少なくとも1つの結合基を有していても良い。それぞれの環に結合する少なくとも1つの結合基は、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基もしくはヘテロ芳香族基である。

【0044】炭素数1~20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、シクロヘキシル基、およびフェニル基が例示でき、好ましいのは、メチル基、 t -ブチル基、およびフェニル基である。

【0045】炭素数1~20のケイ素含有炭化水素基としては、トリメチルシリル基が好ましく例示できる。

【0046】ヘテロ芳香族基は、ヘテロ芳香族環と、所望により、該環に結合する少なくとも1つの結合基を有している。

【0047】ヘテロ芳香族環は、単環もしくは多環構造を有するものが使用できるが、好ましくは単環もしくは2環のヘテロ芳香族環であり、特に好ましくは単環のヘテロ芳香族環である。

【0048】また、ヘテロ芳香族環が有するヘテロ原子は特に限定されない。好ましいのは、ヘテロ原子として、酸素原子もしくはイオウ原子を含むヘテロ芳香族環である。特に好ましいのは、ヘテロ原子として酸素原子を含むヘテロ芳香族環である。より具体的には、好ましいヘテロ芳香族環として、フリル環、チエニル環、ベンゾフリル環もしくはベンゾチエニル環が例示でき、更に好ましいのは、2-フリル環、2-チエニル環、2-ベンゾフリル環もしくは2-ベンゾチエニル環であり、特に好ましいのは、2-フリル環である。

【0049】所望により、ヘテロ芳香族環に結合してもよい結合基は、炭素数1~20の炭化水素基もしくはケ

イ素含有炭化水素基である。炭素数1~20の炭化水素基及びケイ素含有炭化水素基としては、 C_6H_4 および C_6H_4 に結合する結合基として前に例示したものと同一ものを挙げることができる。

【0050】ヘテロ芳香族基は、ヘテロ芳香族環と、該環に結合する少なくとも1つの結合基を有するのが好ましい。具体的には、ヘテロ芳香族環が、フリル環、チエニル環、ベンゾフリル環もしくはベンゾチエニル環であり、該環に結合する少なくとも1つの結合基が、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、フェニル基もしくはトリメチルシリル基であるヘテロ芳香族基を例示できる。更に、好ましいのは、ヘテロ芳香族環が、2-フリル環、2-チエニル環、2-ベンゾフリル環もしくは2-ベンゾチエニル環であり、該環に結合する少なくとも1つの結合基が、メチル基、 t -ブチル基、フェニル基もしくはトリメチルシリル基であるヘテロ芳香族基であり、具体的には、2-(5-メチル)-フリル基、2-(5- t -ブチル)-フリル基、2-(5-トリメチルシリル)-フリル基、2-(5-フェニル)-フリル基、2-(5-メチル)-チエニル基、2-(5- t -ブチル)-チエニル基、2-(5-トリメチルシリル)-チエニル基、2-(5-フェニル)-チエニル基、2-(4,5-ジメチル)-フリル基、2-(4,5-ジメチル)-チエニル基、2-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基を例示することができる。

【0051】本発明のメタロセン化合物においては、 R^1 及び R^2 で示される結合基群、ならびに、前記一対の R^1 が形成する少なくとも1つの環および前記一対の R^2 が形成する少なくとも1つの環に結合する結合基もしくは結合基群のうち少なくとも1つの結合基は、ヘテロ芳香族環と、該環に結合する少なくとも1つの結合基を有している前述したヘテロ芳香族基である。

【0052】Qは、(C_6H_4 , R^1)と(C_6H_4 , R^2)を架橋するいずれも2価の、炭化水素基、非置換シリレン基、炭化水素置換シリレン基、もしくは R^3 、NB構造を有するホウ素化合物である。ここで、 R^3 は、炭素数が1~20の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基もしくはヘテロ芳香族基である。Qとしては、具体的に、メチレン基、エチレン基、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジメチルアミドボラン基、ジイソプロピルアミドボラン基、ビス(トリメチルシリル)アミドボラン基を例示できるが、好ましくはジメチルシリレン基である。

【0053】Mはチタン原子、ジルコニウム原子もしくはハフニウム原子を示すが、好ましいのはジルコニウム原子である。

【0054】XおよびYは、独立して、水素原子、ハロゲン原子もしくは炭化水素基を示す。

【0055】本発明のメタロセン化合物は、nが3の

15

整数であり、 C_5H_4 、 R^1 において、1対の R^2 が互いに結合して少なくとも1つの環（単環もしくは多環）を形成しており、該1対の R^2 以外の R^2 が、ヘテロ芳香族環と該環に結合する少なくとも1つの結合基を有する前述したヘテロ芳香族基であるのが好ましい。1対の R^2 が形成する環と C_5H_4 とで構成される環構造として好ましいのは、インデニル環、テトラヒドロインデニル環、ベンゾインデニル環、ジヒドロアズレニル環もしくはシクロペンタフェナンスレン環であり、更に好ましいのは、インデニル環、ベンゾインデニル環、ジヒドロアズレニル環である。

【0056】また、本発明のメタロセン化合物は、 n が3の整数であり、 C_5H_4 、 R^1 において、1対の R^2 が互いに結合して少なくとも1つの環を形成しており、該1対の R^2 以外の R^2 が、シクロペンタジエニル環 C_5H_4 の2-位の位置に結合しているのが好ましい。1対の R^2 が形成する少なくとも1つの環と C_5H_4 とで構成される環構造として好ましいのは、インデニル環、テトラヒドロインデニル環、ベンゾインデニル環、ジヒドロアズレニル環もしくはシクロペンタフェナンスレン環であり、更に好ましいのは、インデニル環、ベンゾインデニル環、ジヒドロアズレニル環である。

【0057】特に好ましいのは、 n と m が共に3の整数であり、 C_5H_4 、 R^2 及び C_5H_4 、 R^1 において、1対の R^2 及び1対の R^1 がそれぞれ互いに結合してそれぞれ少なくとも1つの環を形成しており、該1対の R^2 以外の R^2 及び該1対の R^1 以外の R^1 がそれぞれシクロペンタジエニル環 C_5H_4 及び C_5H_4 の2-位の位置に結合しているメタロセン化合物である。

【0058】該1対の R^2 以外の R^2 、1対の R^1 以外の R^1 は、ヘテロ芳香族環と該環に結合する少なくとも1つの結合基を有する前述のヘテロ芳香族基であるのが好ましい。

【0059】また、本発明のメタロセン化合物は、更に、 R^1 および R^2 の相違、及びシクロペンタジエニル環へのそれらの結合位置の相違のうち、少なくともいずれかによって、 M を含む対称面が存在しない構造を形成していることが好ましい。

【0060】また、本発明のメタロセン化合物は、更に、 R^1 及び R^2 で示される結合基群、ならびに、前記1対の R^1 が形成する環および前記1対の R^2 が形成する環に結合する結合基または結合基群のうち少なくとも1つの結合基が、ヘテロ芳香族環と、該ヘテロ芳香族環に結合する炭素数1~20の炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基を有するヘテロ芳香族基であって、該ヘテロ芳香族環が、2-フリル環、2-チエニル環、2-ベンゾフリル環、または、2-ベンゾチエニル環であるメタロセン化合物が好ましい。

【0061】また、本発明のメタロセン化合物は、更に、 R^1 及び R^2 で示される結合基群、ならびに、前記

16

1対の R^1 が形成する環および前記1対の R^2 が形成する環に結合する結合基または結合基群のうち、少なくとも1つの結合基が、2-(5-メチル)-フリル基、2-(5-*t*-ブチル)-フリル基、2-(5-トリメチルシリル)-フリル基、2-(5-フェニル)-フリル基、2-(5-メチル)-チエニル基、2-(5-*t*-ブチル)-チエニル基、2-(5-トリメチルシリル)-チエニル基、2-(5-フェニル)-チエニル基、2-(4,5-ジメチル)-フリル基、2-(4,5-ジメチル)-チエニル基、2-ベンゾフリル基、または、2-ベンゾチエニル基であるメタロセン化合物が好ましい。

【0062】本発明のメタロセン化合物の、非限定的な例としては、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルアミドボランビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジイソプロピルアミドボランビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(トリメチルシリル)アミドボランビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

【0063】ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

【0064】ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、

【0065】ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-チエニル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-

18

は、ジメチルシリレンビス（2-（2-（5-メチル）-フリル）-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（2-（2-（5-t-ブチル）-フリル）-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（2-（2-（5-トリメチルシリル）-フリル）-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（2-（2-（5-フェニル）-フリル）-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（2-（2-（5-メチル）-チエニル）-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（2-（2-（5-t-ブチル）-チエニル）-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（2-（2-（5-トリメチルシリル）-チエニル）-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（2-（2-（5-フェニル）-チエニル）-インデニル）ジルコニウムジクロライド、

【0071】ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-t-ブチル)-チエニル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

【0072】ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-チエニル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド

【0070】このうち、更に好ましいメタロセン化合物 50

ド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-チエニル)-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド、

【0073】ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-チエニル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-チエニル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-チエニル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、もしくは、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-チエニル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライドである。

【0074】このうち、最も好ましいのは、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

【0075】ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

【0076】ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4, 5-ベンゾイ

ンデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド、

【0077】ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-*t*-ブチル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライド、もしくは、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-4-フェニル-ジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロライドである。

【0078】本発明のメタロセン化合物は、高い合成収率で得ることができることも特徴である。本発明のオレフィン重合用触媒は、以下の(1)～(3)に大別することができる。

【0079】(1) 上記に記載のメタロセン化合物(以降、「(A)成分」と言う場合がある。)および活性化化合物(以降、「(B)成分」と言う場合がある。)、および所望により使用する有機アルミニウム化合物(以降、「(D)成分」と言う場合がある。)とからなるオレフィン重合用触媒(以降、「メタロセン均一系触媒」と言う場合がある。))。

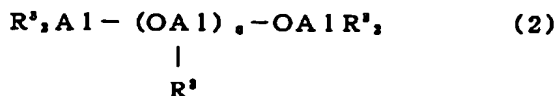
【0080】(2) (A)成分、(B)成分、微粒子状担体(以降、「(C)成分」と言う場合がある。)、および所望により使用する(D)成分、を用いて製造されることを特徴とするメタロセン担持型触媒(以降、「メタロセン担持型触媒I」と言う場合がある。)と、有機アルミニウム化合物(以降、「(D')成分」と言う場合がある。)からなるオレフィン重合用触媒。

【0081】(3) (A)成分、特定のイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩(以降、「(E)成分」と言う場合がある。)、および、所望により使用する(D)成分、を用いて製造されることを特徴とするメタロセン担持型触媒(以降、「メタロセン担持型触媒II」と言う場合がある。)と、(D')成分からなるオレフィン重合用触媒。

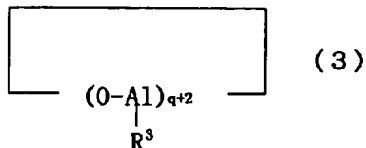
【0082】上記の、(B)成分としては、有機アルミニウムオキシ化合物、もしくは(A)成分と反応してイオン対を形成する化合物が用いられる。

【0083】該有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記的一般式(2)もしくは(3)で表されるアルミノキサンが用いられる。

【0084】



【0085】



【0086】式中、 R^3 は炭素数が1～6の炭化水素基である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、アリル基、2-メチルアリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、およびアリール基等が挙げられる。これらのうち、炭素数が1～4の炭化水素基が好ましく、特に好ましいのは炭化水素基がアルキル基である場合である。各 R^3 は同一でも異なってもよい。qは4～30の整数であり、好ましくは6～30、特に好ましくは8～30の整数である。

【0087】上記のアルミノキサンは公知の様々な条件下に調製することが可能である。具体的には、以下の方法を例示できる。すなわち、

①トルエン、エーテル等の有機溶剤中で、トリアルキルアルミニウムと水とを直接反応させる方法、

②トリアルキルアルミニウムと、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物等の結晶水を有する塩類とを反応させる方法、

③トリアルキルアルミニウムと、シリカゲル等に含まれた水分とを反応させる方法、

④トルエン、エーテル等の有機溶剤中で、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとの混合物を、水と直接反応させる方法、

⑤トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとの混合物を、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物等の結晶水を有する塩類と反応させる方法、

⑥シリカゲル等含まれた水分と、トリイソブチルアルミニウムとを反応させた後、トリメチルアルミニウムを更に反応させる方法、を例示できる。

【0088】(A)成分と反応してイオン対を形成する化合物としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207704号公報、US547718号公報、などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物を挙げることができる。

【0089】ルイス酸としては、ホウ素原子を含有する

ルイス酸が好適で、非限定的な具体例としては、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-フルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン等が挙げられる。これらのうちではトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが特に好ましい。

【0090】イオン性化合物とは、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオン性化合物はメタロセン化合物と反応することに該メタロセン化合物をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオン性化合物としては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で、遷移金属カチオンを安定化させるものが好ましい。カチオン性化合物としては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

【0091】イオン性化合物は、アニオン性化合物としてホウ素化合物を含有する塩が好適に使用できる。具体的には、トリアルキル置換アンモニウム塩としての、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウム(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウム(o-トリル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o, p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(m, m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0092】また、N,N-ジアルキルアニリニウム塩としては、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウム(フェニル)ホウ素などが挙げられ、ジアルキルアンモニウム塩としては、例えば、ジ

(*n*-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素などが挙げられ、トリアルキルホスフォニウム塩及びトリアリールホスフォニウム塩としては、例えば、トリメチルホスフォニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (メチルフェニル) ホスフォニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (ジメチルフェニル) ホスフォニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

【0093】本発明では、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートも挙げることができる。

【0094】上記の活性化化合物の中でも、特に、アルミノキサンが好ましく用いられる。

【0095】また、上記のメタロセン均一系触媒 I に所望により用いられる (D) 成分は、一般式 AlR^s, R^t, X, \dots で表される化合物である。

【0096】式中、 R^s および R^t は、それぞれ独立して炭素数 1~10 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基、アルコキシ基、フッ素原子、メチル基、トリフルオロフェニル基などの置換基を有していてもよいフェニル基を表し、X はハロゲン原子を表し、s および t は、 $0 < s + t \leq 3$ を満たす任意の整数を示す。

【0097】上記一般式で表される (D) 成分として、たとえば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ *n*-ブチルアルミニウム、トリ *n*-ヘキシルアルミニウム、トリ *n*-オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミノウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド等およびそれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。好ましいのは、トリアルキルアルミニウムである。

【0098】また、本発明のメタロセン担持型触媒 I の製造に用いられる (C) 成分としては、無機担体あるいは有機担体であって、粒子径が 1~500 μm 、好ましくは 5~300 μm 、さらに好ましくは、10~150 μm である顆粒状ないしは球状の微粒子固体状の無機微粒子担体もしくは有機微粒子担体を使用される。

【0099】これらの無機微粒子担体は、比表面積が 50~1,000 m^2/g 、好ましくは 100~700 m^2

$/g$ の範囲にあり、細孔容積が 0.3~2.5 m^3/g の範囲にあることが好ましい。

【0100】該無機微粒子担体としては、金属酸化物、たとえば SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZnO 、それらの混合物またはそれらの複合酸化物が好ましく、主成分として SiO_2 もしくは Al_2O_3 を含有する担体が特に好ましい。より具体的な無機化合物として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-MgO 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 等が挙げられ、特に SiO_2 が好ましい。

【0101】上記無機微粒子担体は、使用に先立って、通常、100~1,000℃、好ましくは 300~900℃、特に好ましくは 400~900℃ で焼成したものを使用する。焼成後の無機微粒子担体の表面吸着水量は 0.1 重量% 以下、好ましくは 0.01 重量% 以下であり、また表面水酸基含量は 1.0 重量% 以上、好ましくは 1.5~4.0 重量%、さらに好ましくは 2.0~3.5 重量% の範囲である。また、これらの無機微粒子担体は、使用に先だって、予め有機アルミニウム化合物および/またはハロゲン含有ケイ素化合物との接触処理が施されていてもよい。

【0102】さらに微粒子有機担体としては、微粒子有機重合体、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのポリオレフィンの微粒子重合体、ポリスチレンなどの微粒子重合体などを例示することができる。

【0103】前記メタロセン担持型触媒 II の製造に用いられる (E) 成分としては、イオン交換性層状化合物又は無機珪酸塩が例示できる。尚、本願で用いている「イオン交換性層状化合物」という用語には、珪酸塩は含まれない。

【0104】上記のイオン交換性層状化合物としては、六方最密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$ 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物が挙げられ、その具体例としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2 \cdot \alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ 等の多価金属の結晶性酸性塩が挙げられる。

【0105】上記のイオン交換性層状化合物は、必要に応じて塩類処理および/または酸処理を行って使用してもよい。塩類処理も酸処理も施されていない状態のイオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンの交換が可能である。

【0106】上記の無機珪酸塩としては、粘土、粘土鉱物、ゼオライト、珪藻土などが挙げられる。これらは、

合成品を使用してもよいし、天然に産出する鉱物を使用してもよい。粘土および粘土鉱物の具体例としては、アロフェン等のアロフェン族、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト等のカオリン族、メタハロイサイト、ハロイサイト等のハロイサイト族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ソーコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、パーミキュライト等のパーミキュライト鉱物、イライト、セリサイト、海緑石などの雲母鉱物、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、ヒシングル石、パイロフィライト、リョクデ石群などが挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。また、人工合成物としては、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サボナイト、合成テニオライト等が挙げられる。

【0107】上記の無機珪酸塩の中では、カオリン族、ハロサイト族、蛇紋石族、スメクタイト、パーミキュライト鉱物、雲母鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サボナイト、合成テニオライトが好ましく、スメクタイト、パーミキュライト鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サボナイト、合成テニオライトが更に好ましい。これらは、特に処理を行うことなくそのまま使用してもよいし、ボールミル、篩い分け等の処理を行った後に使用してもよい。また、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0108】上記の無機珪酸塩は、必要に応じ、塩類処理および／または酸処理により、固体の酸強度を変えることが出来る。また、塩類処理においては、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成することにより、表面積や層間距離を変えることが出来る。すなわち、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることが出来る。

【0109】(E)成分は、未処理のまま使用してもよいが、含有される交換可能な金属陽イオンを次に示す塩類および／または酸より解離した陽イオンとイオン交換することが好ましい。

【0110】イオン交換に使用する塩類は、1～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンを含有する化合物であり、好ましくは、1～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子または原子団よりより誘導される陰イオンとから成る化合物であり、更に好ましくは、2～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、 Cl 、 Br 、 I 、 F 、 PO_4 、 SO_4 、 NO_3 、 CO_3 、 C_2O_4 、 ClO_3 、 ClO_4 、 OOCCH_3 、 $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ 、 OC_2H_4 、 $\text{O}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{O}(\text{ClO}_4)_2$ 、

$\text{O}(\text{SO}_4)_2$ 、 OH 、 O_2Cl_2 、 OCl_2 、 OOCCH_3 、 $\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ から成る群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとから成る化合物である。また、これら塩類は2種以上を同時に使用してもよい。

【0111】上記のイオン交換に使用する酸は、好ましくは、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸から選択され、これらは、2種以上を同時に使用してもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる方法としては、塩類処理を行った後に酸処理を行う方法、酸処理を行った後に塩類処理を行う方法、塩類処理と酸処理を同時に行う方法、塩類処理を行った後に塩類処理と酸処理を同時に行う方法などがある。なお、酸処理は、イオン交換や表面の不純物を取り除く効果の他、結晶構造の Al 、 Fe 、 Mg 、 Li 等の陽イオンの一部を溶出させる効果がある。

【0112】塩類および酸による処理条件は特に制限されない。しかしながら、通常、塩類および酸濃度は0.1～30重量%、処理温度は室温から使用溶媒の沸点までの温度範囲、処理時間は5分から24時間の条件を選択し、被処理化合物の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また、塩類および酸は一般的には水溶液で使用される。

【0113】上記の塩類処理および／または酸処理を行う場合、処理前、処理間、処理後に粉碎や造粒などで形状制御を行ってもよい。また、アルカリ処理、有機化合物処理、有機金属処理などの他の化学処理を併用してもよい。この様にして得られる(E)成分としては、水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以上、特に0.3～5cc/gであることが好ましい。斯かる(E)成分は、水溶液中で処理した場合、吸着水および層間水を含む。ここで、吸着水とは、イオン交換性層状化合物または無機珪酸塩の表面あるいは結晶破面に吸着された水であり、層間水とは、結晶の層間に存在する水である。

【0114】(E)成分は、上記の様な吸着水および層間水を除去してから使用することが好ましい。脱水方法は、特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水などの方法が使用される。加熱温度は、吸着水および層間水が残存しない様な温度範囲とされ、通常100℃以上、好ましくは150℃以上とされるが、構造破壊を生じる様な高温条件は好ましくない。加熱時間は、0.5時間以上、好ましくは1時間以上である。その際、脱水乾燥した後の(E)成分の重量減量は、温度200℃、圧力1mmHgの条件下で2時間吸引した場合の値として3重量%以下であることが好ましい。本発明においては、重量減量が3重量%以下に調整された(E)成分を使用する場合、(A)成分及び(D)成分と接触する際にも、同様の重量減量の状態が保持される様に取り扱うことが好ましい。

【0115】次に、メタロセン担持型触媒 I および II の製造方法について説明する。

【0116】メタロセン担持型触媒 I は、(C) 成分の存在のもとに、(A) 成分と (B) 成分、および所望により使用する (D) 成分を反応させることによって得られる。(A) 成分と (B) 成分を (C) 成分に加える順序は任意に変えることができる。例えば、適当な炭化水素溶媒に溶解させた (A) 成分を最初に (C) 成分に加え、その後で (B) 成分を加えることができる。また、

(B) 成分と (A) 成分を予め反応させたものを同時に (C) 成分に加えることができる。そして、(B) 成分を最初に (C) 成分に加え、その後で (A) 成分を加えることもできる。反応の際の温度は、通常 -20 ないし 200℃、好ましくは 0 ないし 120℃であり、反応に要する時間は、通常 0.1 分以上、好ましくは 1 分ないし 200 分の範囲である。また、上記のようにして得られたメタロセン担持型触媒 I は、必要により少量のオレフィンで予備重合してから使用できる。

【0117】予備重合に用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、これら 2 種以上のオレフィンの混合物であってもよい。

【0118】本発明のオレフィン重合体の製造に好適に用いられるメタロセン担持型触媒 I としては、下記の

(a) 工程～(c) 工程を順次実施して調製されるメタロセン担持型触媒もしくは下記 (a) 工程～(d) 工程を順次実施して得られる予備活性化メタロセン担持型触媒を挙げることができる。

(a) メタロセン化合物 (A) とアルミノキサンとを不活性溶媒中で反応させてメタロセン触媒を得る工程、

(b) 上記 (a) 工程で得たメタロセン触媒と無機微粒子担体とを、不活性溶媒の存在下、85～150℃の温度で接触させてメタロセン触媒を無機微粒子担体に担持させ、粗製メタロセン担持型触媒を得る工程、(c) 上記 (b) 工程で得た粗製メタロセン担持型触媒を含むスラリーを -50～50℃の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも 2 回洗浄して精製したメタロセン担持型触媒を得る工程、(d) 上記 (c) 工程で得たメタロセン担持型触媒とオレフィンとを接触させてオレフィンを予備重合させ、該メタロセン担持型触媒 1kg 当たり 0.01～100kg のオレフィン予備重合体をさらに該メタロセン担持型触媒に担持させて予備活性化メタロセン担持型触媒を得る工程。

【0119】上記 (a) 工程においては、前記メタロセン化合物 (A) 1 モルに対してアルミニウム原子として 10～1,000 モル、好ましくは 20～500 モルのアルミノキサンを、不活性溶媒中において -50～100℃、好ましくは 0～50℃の温度条件下に、1 分～10 時間、好ましくは 3 分～5 時間反応させ、メタロセン化

合物 (A) とアルミノキサンとを反応させて、メタロセン触媒を生成させる。

【0120】不活性溶媒の使用は、反応を均一かつ効率的に進める上で好ましい。該不活性溶媒の使用量には特に制限はないが、通常、メタロセン化合物 (A) 1 モルに対して、10～10,000 リットル、好ましくは 10～1,000 リットル程度である。

【0121】使用できる不活性溶媒としては、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族炭化水素、ブタン、テトラメチルブタン、ペンタン、エチルペンタン、トリメチルペンタン、ヘキサン、メチルヘキサン、エチルヘキサン、ジメチルヘキサン、ヘプタン、メチルヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素、上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素をハロゲンで置換したハロゲン化炭化水素およびそれらの混合溶媒が挙げられる。また、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類も上記不活性溶媒として使用することができる。

【0122】好ましい不活性溶媒は芳香族炭化水素である。また、市販のアルミノキサン溶液の溶媒をそのまま、もしくはそれにさらにその他の芳香族炭化水素などを追加して反応に使用することもできる。

【0123】上記 (a) 工程に続く (b) 工程において、(a) 工程で得られたメタロセン触媒と無機微粒子担体とを、(a) 工程において反応溶媒として使用した不活性溶媒の存在下に 85～150℃の温度で接触させることにより、前記メタロセン触媒が無機微粒子担体上に担持された固体生成物としての粗製メタロセン担持型触媒が得られる。この接触反応においては、必要に応じて不活性溶媒を追加使用することができる。

【0124】粗製メタロセン担持型触媒中の、メタロセン触媒と、無機微粒子担体との比率は、メタロセン触媒としてのメタロセン化合物 (A) とアルミノキサンとの反応生成物に含まれるメタロセン化合物 (A) 由来の遷移金属原子 1 モルに対して、無機微粒子状担体が 1～1,000 kg、好ましくは 5～500 kg の割合である。

(b) 工程で使用する不活性溶媒の使用量は、メタロセン触媒としてのメタロセン化合物 (A) とアルミノキサンとの反応生成物に含まれるメタロセン化合物 (A) 由来の遷移金属原子 1 モルに対して、10～10,000 リットル、好ましくは 10～1,000 リットルの割合である。

【0125】該メタロセン触媒と該無機微粒子担体との接触は、85～150℃、好ましくは 90～130℃、特に好ましくは 95～120℃の温度条件下に、5 分間～100 時間、好ましくは 10 分間～50 時間行われる。特に温度条件は重要な因子であり、上記温度範囲内

で接触させることにより、得られるメタロセン担持型触媒は高い重合活性を有し、この触媒をオレフィン重合に使用すると、得られるオレフィン重合体は高い嵩比重と良好な粒子性状を有する重合体になる。

【0126】続く(c)工程においては、(b)工程で得られた不活性溶媒を含む粗製メタロセン担持型触媒を、 $-50 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄することにより、精製されたメタロセン担持型触媒を得る。

【0127】洗浄に用いる脂肪族炭化水素としては、前記不活性溶媒として例示した脂肪族炭化水素およびそれらの混合液が挙げられる。好ましくは、*n*-ヘキサン、イソペンタンまたはそれらの混合物である。

【0128】(c)工程での洗浄方法として、たとえば、(b)工程の終了後、不活性溶媒と粗製メタロセン担持型触媒とからなるスラリーから不活性溶媒を、濾過、遠心分離またはデカンテーション等により分離したのち、脂肪族炭化水素を用いて該粗製メタロセン担持型触媒を洗浄する方法を採用することができる。また、(b)工程の終了後、不活性溶媒と粗製メタロセン触媒とからなるスラリーから不活性溶媒を分離することなく脂肪族炭化水素を添加し、不活性溶媒および脂肪族炭化水素の混合溶媒を上記と同様の手段で分離したのち、脂肪族炭化水素を用いて粗製メタロセン担持型触媒を洗浄する方法を採用することもできる。(c)工程で行う洗浄方法としては、後者の方法がより好ましい。

【0129】該洗浄は、1回の洗浄につき、(b)工程で使用した無機微粒子担体1kgに対し、脂肪族炭化水素1~500リットル、好ましくは10~100リットルを使用して、 $-50 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $-30 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度条件下に、洗浄後の脂肪族炭化水素中にメタロセン触媒が溶出しなくなるまで繰り返して行なわれる。少なくとも2回、通常は4回以上洗浄すれば充分であるが、これに限定されない。

【0130】洗浄温度条件は重要な因子であり、上記温度範囲内で洗浄することにより、得られるメタロセン担持型触媒は高い重合活性を有し、この触媒を用いてオレフィン重合を行うと、得られるオレフィン重合体は特に高い嵩比重と良好な粒子性状を有する。

【0131】本発明で用いる予備活性化メタロセン担持型触媒は、(d)工程で、前記(c)工程で得られたメタロセン担持型触媒とオレフィンとを接触させてオレフィンを予備重合させ、メタロセン担持型触媒1kg当たり0.01~100kgのオレフィン予備重合体をメタロセン担持型触媒に担持させて得られる。

【0132】予備活性化メタロセン担持型触媒に担持されるオレフィン予備重合体としては、炭素数2~20のオレフィン、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-

メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等の単独重合体およびそれらの2種以上の組み合わせからなる共重合体が挙げられ、特にエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレンを主体とするエチレンとエチレン以外のオレフィンとのエチレン/オレフィン共重合体、もしくはプロピレンを主体とするプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとのプロピレン/オレフィン共重合体が好適である。また、これらのオレフィン予備重合体は 135°C のデカリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が $0.1 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.2 \sim 7 \text{ dl/g}$ の範囲にあることが好ましい。

【0133】好ましいオレフィンの予備重合方法は、(c)工程で得られたメタロセン担持型触媒を脂肪族炭化水素に分散したスラリー中に、予備重合するオレフィンを導入し、該オレフィンをメタロセン担持型触媒と接触させることにより予備重合させる方法である。メタロセン担持型触媒を脂肪族炭化水素に分散したスラリーとしては、(c)工程の最終段階の洗浄で得られた該触媒を、該脂肪族炭化水素から分離することなく使用してもよく、また、分離後、それを改めて同様の脂肪族炭化水素に再分散して使用してもよい。

【0134】該オレフィンの予備重合は、重合させるオレフィン自身を溶媒とした液相中や溶媒を使用せずに気相中で行うことも可能であるが、少量のオレフィンの重合を制御し、かつ予備重合を均一に進めるためには脂肪族炭化水素の存在下で実施することが好ましい。

【0135】脂肪族炭化水素中で行うオレフィンの予備重合は、メタロセン担持型触媒1kgに対して、脂肪族炭化水素 $0.005 \sim 5 \text{ m}^3$ 、好ましくは $0.01 \sim 1 \text{ m}^3$ からなるスラリー中に、オレフィンを $0.01 \sim 1,000 \text{ kg}$ 、好ましくは $0.1 \sim 500 \text{ kg}$ 導入して、 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度条件下に、1分間~50時間、好ましくは3分間~20時間、オレフィンを接触させることによって行う。

【0136】上記のオレフィンの予備重合において、メタロセン担持型触媒にはメタロセン化合物(A)と、活性化化合物(B)として好適にはアルミノキサンとの反応生成物が担持されているので、新たにトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物やアルミノキサンに代表される助触媒を添加する必要は特にないが、所望により添加することもできる。これらの助触媒の添加量は、該メタロセン担持型触媒中のメタロセン化合物(A)由来の遷移金属原子1モル当たり、アルミニウム原子として $1,000$ モル以下、好ましくは 500 モル以下の範囲に留めるのが好ましい。

【0137】本発明においては、上記オレフィンの予備重合を水素の存在下に行い、生成するオレフィン予備重合体の重量平均分子量(Mw)を $100,000 \sim 500,000 \text{ g/mol}$ の範囲となるように制御すること

が望ましい。

【0138】本発明で用いることのできるメタロセン担持型触媒IIは、(A)、(E)及び(D)成分とを接触させることにより調製される。接触方法は、特に限定されないが、次の様な方法を例示することができる。

- (1) (A)と(E)成分を接触させる。
- (2) (A)と(E)成分を接触させた後に(D)成分を添加する。
- (3) (A)と(D)成分を接触させた後に(E)成分を添加する。
- (4) (E)と(D)成分を接触させた後に(A)成分を添加する。
- (5) (A)、(E)、(D)成分を同時に接触させる。

【0139】なお、この接触は、触媒調製時だけでなく、オレフィンの予備重合時またはオレフィンの重合時に行ってもよい。また、上記の各成分の接触の際もしくは接触の後に、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を、各成分と共存させるか、または、各成分に接触させてもよい。上記の各成分の接触は、窒素などの不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性化炭化水素溶媒中で行ってもよい。接触は、 -20°C を下限とし、溶媒の沸点を上限とする温度範囲で行い、特に室温を下限とし、溶媒の沸点を上限とする温度範囲で行うのが好ましい。

【0140】上記の各成分の使用量は次の通りである。すなわち、(E)成分の1g当たり、(A)成分は、通常 $10^{-4}\sim 10\text{mmol}$ 、好ましくは $10^{-3}\sim 5\text{mmol}$ であり、(D)成分は、通常 $0.01\sim 10^4\text{mmol}$ 、好ましくは $0.1\sim 100\text{mmol}$ である。また、(A)成分中の遷移金属と(D)成分中のアルミニウムの原子比は、通常 $1:0.01\sim 10^6$ 、好ましくは $1:0.1\sim 10^5$ である。この様にして調製された触媒は、調製後に洗浄せずに使用してもよく、また、洗浄した後に使用してもよい。

【0141】また、必要に応じて(D)成分を追加使用してもよい。すなわち、(A)成分及び/又は(E)成分と(D)成分とを使用して触媒調製を行った場合は、この触媒調製とは別途に更に(D)成分を反応系に追加添加してもよい。この際、使用される(D)成分の量は、(A)成分中のメタロセン化合物(a)由来の遷移金属原子に対する(D)成分中のアルミニウム原子の原子比として、通常 $1:0\sim 10^4$ 、好ましくは $1:1\sim 10^3$ なる様に選ばれる。

【0142】上記のようにして得られたメタロセン担持型触媒IIも、前記メタロセン担持型触媒Iと同様、オレフィンを予備重合して該担持型触媒にオレフィン予備重合体を更に担持したのち、これを本発明のオレフィン重合体の製造に用いることもできる。

【0143】上記で得られたメタロセン担持型触媒IまたはIIは、更に、有機アルミニウム化合物((D'))成分と組み合わせて得られるオレフィン重合用触媒として、本発明のオレフィン重合体の製造に好適に使用できる。

【0144】オレフィン重合体の製造において、メタロセン担持型触媒IもしくはIIと組み合わせて用いられる(D')成分は、前記メタロセン担持型触媒IもしくはIIの製造に用いられる有機アルミニウム化合物として前述したものから選ばれるが、前記メタロセン担持型触媒IもしくはIIの製造に用いられる有機アルミニウム化合物と同じものであってもよいし、別の有機アルミニウム化合物であっても良い。

【0145】該オレフィン重合体の製造に使用される(D')成分の量は、メタロセン担持型触媒もしくは予備活性化メタロセン担持型触媒中のメタロセン化合物(a)由来の遷移金属原子1モルに対し、(D')成分中のAl原子として $1\sim 5,000$ モル、好ましくは $5\sim 3,000$ モル、特に好ましくは $10\sim 1,000$ モルの割合である。

【0146】メタロセン担持型触媒もしくは予備活性化メタロセン担持型触媒の使用量は、重合容積1リットルあたり、該触媒中のメタロセン化合物(a)由来の遷移金属原子に換算して、 $1\times 10^{-10}\sim 1\times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1\times 10^{-9}\sim 1\times 10^{-4}$ モルである。触媒の使用量を上記範囲とすることにより、オレフィンの効率的かつ制御された重合反応速度を維持することができる。

【0147】なお、「重合容積」の用語は、液相重合の場合は重合器内の重合器内の液相部分の容積を、気相重合の場合は重合器内の気相部分の容積を意味する。

【0148】本発明において、「オレフィン」とは、炭素数2～20のオレフィンを指し、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテン等、更にこれらの2種以上の混合物を意味する。また、これらオレフィンに、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを共重合させてもよい。オレフィンとして、スチレンを用いる場合には、エチレンとスチレンの共重合を行うことがより好ましい。

【0149】本発明において、最も好ましく用いられるオレフィンは、プロピレン、若しくは、プロピレンとプロピレンを除く少なくとも1種のオレフィンとの混合物である。プロピレンを除く少なくとも1つのオレフィンとして最も好ましいのは、エチレン、もしくはエチレンと1-ブテンとの混合物である。

【0150】また、本発明において、「オレフィン重合体」とは、オレフィンの単独重合体、または2種以上のオレフィンの共重合体である。本発明のオレフィン重合

用触媒を使用して製造されるオレフィン重合体は、好ましくは、プロピレン単独重合体、もしくは、共重合体の重量基準でプロピレン単位を 50 重量%以上含有する、プロピレンとプロピレン以外のオレフィンとのプロピレン/オレフィン共重合体である。該プロピレン/オレフィン共重合体としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、ランダムブロック共重合体のいずれでも良い。

【0151】本発明のオレフィン重合用触媒を用いて製造されるオレフィン重合体は、特に、立体規則性が緻密に制御されたものとなる。すなわち、オレフィン重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの 2, 1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数およびプロピレンモノマーの 1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が、それぞれ独立して 2 mol% 以下、好ましくは 1 mol% 以下、特に好ましくは 0.5 mol% 以下の範囲に制御される。特に本発明の最大の特徴として、本発明の触媒および/またはオレフィン重合体の製造条件の最適な選択により、製造されるオレフィン重合体は、オレ

$$T_m < 142.1 \times I_2 + 22.0 \quad (4)$$

【0155】また、本発明のオレフィン重合用触媒を用いて製造されるオレフィン重合体、特にプロピレン重合体は、頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、 ^{13}C -NMR で測定したアイソタクチックトリアド分率 (I_3) が、0.50~0.99、より好ましくは、0.60~0.98、さらに好ましくは、0.80~0.98、特に好ましくは、0.85~0.94 である。

【0156】上記の、オレフィン重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの 2, 1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数およびプロピレンモノマーの 1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合、アイソタクチックペンタッド分率 (I_5)、及び、アイソタクチックトリアド分率 (I_3) は、次のような方法に従って測定した ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定結果に基づき求められる。

【0157】すなわち、o-ジクロロベンゼン/臭化ベンゼン=8/2 重量比の混合溶液に、試験体 (オレフィン重合体) を、その混合溶液中での濃度が 20 重量%となるように溶解する。この試験液について、測定波長が 67.20 MHz, 測定温度が 130℃で、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルを測定する。測定装置としては、例えば日本電子 (株) 社製「JEOL-GX270 NMR (商品名)」を用いることができる。

【0158】「アイソタクチックペンタッド分率 (I_5)」及び「アイソタクチックトリアド分率 (I_3)」は、プロピレン単独重合体の場合には、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等の「マクロモレキュールズ (Macromolecules) 6, 92

フィン重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの 2, 1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数およびプロピレンモノマーの 1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が、いずれも 0.05 mol% 未満、より好ましくは 0.04 mol% 未満、特に好ましくは 0.02 mol% 未満に制御されうる。

【0152】また、製造されるオレフィン重合体のアイソタクチックペンタッド分率 (I_5) については、特に限定はないが、好ましくは 0.400~0.990、より好ましくは 0.800~0.960、さらに好ましくは 0.820~0.960、特に好ましくは 0.840~0.930 である。

【0153】また、本発明で製造されるオレフィン重合体、特にプロピレン重合体は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定された融点 (T_m) と、アイソタクチックペンタッド分率 (I_5) との間に、下記関係式 (4) を充足することも特徴である。

【0154】

5 (1973)」で提案された ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルにより測定し求められる、重合体の立体規則性を示す指標である。本 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定におけるピークの帰属決定法はエイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等の「マクロモレキュールズ (Macromolecules) 8, 687 (1975)」で提案された帰属に従った。また、共重合体のアイソタクチックトリアド分率 (I_3) は、特開平 7-149833 号公報、特開平 8-283343 号公報に提案された方法に基づいて算出した。

【0159】アイソタクチックペンタッド分率 (I_5) とは、オレフィン重合体を構成しているプロピレン単位の総数に対し、5 個連続してメソ結合をしているプロピレン単位の占める割合を表し、アイソタクチックトリアド分率 (I_3) は、オレフィン重合体分子鎖中のプロピレン単位の総数に対して、3 個連続してメソ結合をしているプロピレン単位の割合を表す。従ってアイソタクチックペンタッド分率 (I_5)、アイソタクチックトリアド分率 (I_3) が高いほどアイソタクチック性が高いことを示す。このうち、アイソタクチックペンタッド分率 (I_5) は、特に、単独重合体のアイソタクチック性の指標に用いられ、アイソタクチックトリアド分率 (I_3) は、単独重合体および共重合体のアイソタクチック性の指標として用いられる。

【0160】上記の、オレフィン重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対する、プロピレンモノマーの 2, 1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数およびプロピレンモノマーの 1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数のそれぞれが占める割合とは、筒井 (T. Tsutsui) 等によって「ポリマー

(Polymer), 30, 1350 (1989)」に発表された方法に基づき¹³C核磁気共鳴スペクトルにより測定し求められる、プロピレン単位を含むオレフィン重合体の立体規則性を示す指標である。

【0161】融点 (T_m) は、パーキン・エルマー社製「DSC 7 型示差走査熱量分析計」を用いて測定される。まず、試験体である重合体を、室温から 30℃/分の速度で 230℃まで昇温し、同温度にて 10 分間保持した後、-20℃/分の速度で -20℃まで降温、同温度にて 10 分間保持する。その後、あらためて 20℃/分の速度で昇温していく際に、融解のピークを示す温度を融点とした。

【0162】また、本発明のメタロセン化合物を用いて得られるオレフィン重合体は、重量平均分子量 (M_w) が好ましくは、 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ g/mol、更に好ましくは $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ g/mol の値を有する。また、重量平均分子量 (M_w) の数平均分子量に対する比 (M_w/M_n) は、好ましくは 1.5~3.8、更に好ましくは 1.5~3.5、より好ましくは 1.8~3.0、最も好ましくは 1.8~2.5 の値を有する。

【0163】また、本発明のメタロセン化合物を用いて得られるオレフィン重合体は、メルトフローレート (JIS K 7210 に準拠し、表 1 の条件 14 で測定) が、好ましくは 0.5~300 g/10 分、更に好ましくは 0.5~100 g/10 分の範囲にある。メルトフローレートが 0.5 g/10 分より小さいか、或いは 300 g/10 分より大きいと、従来公知の成形加工機での成形が困難となるため好ましくない。

【0164】本発明においてオレフィン重合体を製造するプロセスとしては、公知のオレフィン重合プロセスが使用可能であり、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中でオレフィン類を重合させるスラリー重合法を採用することができる。また、オレフィン類自身を溶媒として用いるバルク重合法、オレフィン類の重合を気相中で実施する気相重合法を採用することもできる。そして、これらのプロセスの 2 種以上を組み合わせた重合プロセスを採用することもできる。この重合プロセスの組み合わせとしては、第 1 ステージをバルク重合法で行い、引き続き第 2 ステージを気相重合法で行う組み合わせが最も好ましい。また、さらには、溶液重合法を用いることも可能である。

【0165】本発明のオレフィン重合体の製造は、重合温度が -50~150℃、好ましくは 20~120℃、さらに好ましくは 40~100℃、重合圧力が大気圧~9.9 MPa (ゲージ圧)、好ましくは 0.4~5.0 MPa

Pa (ゲージ圧) の条件下で行なわれる。また、必要に応じて水素のような連鎖移動剤を導入して得られるオレフィン重合体の分子量を調節しても良い。

【0166】重合反応終了後、重合系から未反応単量体及び水素を分離し、触媒失活処理等を行って、オレフィン重合体を得る。

【0167】本発明の製造方法で得られるオレフィン重合体は、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤、更には種々の合成樹脂を配合した後、通常、熔融混練機を用いて 190~350℃の温度で 20 秒~30 分間程度加熱熔融混練し、必要に応じてストランド状に押し出した後に、更に細断して粒状体、すなわちペレットの形態で各種成形品の製造に供される。例えば、フィルム、シート、繊維、射出成形品、ブロー成形品、容器、延伸糸、不織布、発泡体などに好適に用いることができるとともに、シーラントとしても好適に用いることができる。

【0168】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。実施例および比較例において使用する用語の定義および測定方法は以下の通りである。

(1) メルトフローレート (MFR) (単位: g/10 分): JIS K 7210 に準拠して、表 1 の条件 14 (21.18 N 荷重下、230℃条件下) で測定した。

(2) アイソタクチックペンタッド分率 (I₅): 測定装置として、日本電子 (株) 社製「JEO-L-GX 270」(商品名)を用いて、前述の方法で測定した。

(3) アイソタクチックトリアド分率 (I₃): 測定装置として、日本電子 (株) 社製「JEO-L-GX 270」(商品名)を用いて、前述の方法で測定した。

(4) オレフィン重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの 2, 1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数およびプロピレンモノマーの 1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合 (単位: mol %): 測定装置として、日本電子 (株) 社製「JEO-L-GX 270」(商品名)を用いて、前述の方法で測定した。検出下限値は 0.02 mol % である。

【0169】(5) 重量平均分子量 (M_w) (単位: g/mol): ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法で、カラムとして、東ソー (株) 社製「PSK gel GMH 6-HT」(商品名)を使用し、測定装置として、ウォーターズ社製「GPC-150C」(商品名)を用いて、試験体 (オレフィン重合体) を、*o*-ジクロロベンゼンに、その濃度が 0.05 wt % となるように溶解し、得られた溶液を温度 135℃で測定して求めた。

(6) 重量平均分子量 (Mw) の数平均分子量 (Mn) に対する比 (Mw/Mn) : ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法で、カラムとして、東ソー (株) 社製「PSK gel GMH6-HT」(商品名) を使用し、測定装置として、ウォーターズ社製「GPC-150C」(商品名) を用いて、試験体 (オレフィン重合体) を、 α -ジクロロベンゼンに、その濃度が 0.05wt% となるように溶解し、得られた溶液を温度 135℃ で測定して求めた。

(7) 融点 (℃) : パーキン・エルマー社製「DSC 7 10 型示差走査熱量分析計」を用いて、前述の方法で測定した。

(8) 極限粘度 (η) (単位: dl/g) : 三井東圧 (株) 製の自動粘度測定装置 (「AVS 2 型」(商品名)) を使用し、溶媒としてテトラリンを用いて 135℃ の温度で測定した。

(9) オレフィン重合体がプロピレンとプロピレン以外のオレフィンとのプロピレン/オレフィン共重合体である場合のオレフィン単位の含有量 (単位: 重量%) : ¹³C NMR の測定により求めた。

【0170】<実施例1>

〔rac-ジメチルシリレンビス (2- (2- (5-メチル) -フリル) -インデニル) ジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 2- (2- (5-メチル) -フリル) -インデンの合成

500ml のガラス製反応容器に、2-メチルフラン 20g (0.24mol)、THF 250ml を加えドライアイス-メタノール浴で-50℃まで冷却した。ここに 1.50mol/L の n-ブチルリチウム-ヘキサン 30 溶液 160ml (0.24mol) を滴下した。滴下後、室温に戻し 3 時間攪拌した。再びドライアイス-メタノール浴で-30℃まで冷却し、2-インダノン 32g (0.24mol) を含む THF 溶液 100ml を滴下した。滴下後、室温に戻し 16 時間攪拌した。反応液をドライアイス-メタノール浴で-20℃まで冷却し、2N-塩酸 100ml を滴下した。この反応液を、分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加え一晩放置し乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、そこにトルエン 40 600ml と p-トルエンスルホン酸 0.5g (2.6mmol) を加え 1 時間加熱還流させた。この反応液を、分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加え一晩放置し乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、2- (2- (5-メチル) -フリル) -インデンの淡黄色結晶 22g (収率 46%) を得た。構造は NMR で確認した。

【0171】(2) ジメチルビス (2- (2- (5-メチル) -フリル) -インデニル) シランの合成

200ml のガラス製反応容器に、2- (2- (5-メチル) -フリル) -インデン 30g (0.15mol)、イソシアン酸銅 0.9g (7.4mmol)、THF 300ml を加え、ドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却した。ここに 1.50mol/L の n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 102ml (0.15mol) を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら 16 時間攪拌した。再びドライアイス-メタノール浴で-50℃まで冷却し、ジメチルジクロロシラン 9.9g (0.077mol) を含む THF 溶液 70ml を滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら 16 時間攪拌した。反応液に蒸留水を加え、分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄した。ここに無水硫酸ナトリウムを加え一晩放置し反応液を乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、ヘキサンで再結晶を行いジメチルビス (2- (2- (5-メチル) -フリル) -インデニル) シランの無色結晶 27g (収率 78%) を得た。

【0172】(3) ジメチルシリレンビス (2- (2- (5-メチル) -フリル) -インデニル) ジルコニウムジクロライドの合成

100ml のガラス製反応容器に、ジメチルビス (2- (2- (5-メチル) -フリル) -インデニル) シラン 5.0g (0.011mol)、ジエチルエーテル 100ml を加え、ドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却した。ここに 1.50mol/L の n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 15ml (0.023mol) を滴下した。滴下後、室温に戻し 16 時間攪拌した。反応液の溶媒を 20ml 程度まで減圧濃縮し、トルエン 70ml を加え、ドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム 2.6g (0.012mol) を加えた。その後、徐々に室温に戻しながら 2 日間攪拌した。反応溶液の一部で NMR を測定した結果、メソ体と思われるピークは確認されなかった。溶媒を減圧留去し、トルエン/ヘキサンで再結晶を行い、メタロセン化合物として、rac-ジメチルシリレンビス (2- (2- (5-メチル) -フリル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド (純度 99% 以上) 2.8g (収率 42%) を得た。該メタロセン化合物について測定した ¹H-NMR 値 (CDCl₃) は以下の通りであった。

¹H-NMR 値 (CDCl₃) : δ 1.12 (s, 6H), δ 2.42 (s, 6H), δ 6.07 (d, 2H), δ 6.27 (d, 2H), δ 6.71 (t, 2H), δ 6.92 (s, 2H), δ 6.92 (d, 2H), δ 7.31 (t, 2H), δ 7.54 (d, 2H)。

【0173】〔rac-ジメチルシリレンビス (2- (2- (5-メチル) -フリル) -インデニル) ジルコニウムジクロライドを触媒に用いたプロピレン単独重合

体の製造] SUS製オートクレーブにトルエン1L, メチルアルミノキサントルエン溶液(東ソーアクゾ社製 MMAO3A) ($Al/Zr=10,000$), ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド-トルエン溶液3ml ($0.34 \times 10^{-6} \text{ mol}$) を順に加え、30℃に加熱した。ここに0.3MPaの圧力でプロピレンを導入し、1時間重合を行った。重合後、ポリマーをろ過し、塩酸性メタノール1リットルで触媒成分を分解した。その後、ろ過、洗浄、乾燥を順に行いプロピレン単

独重合体8.7gを得た。重合活性は、 $26 \text{ kg-ポリマー}/\text{mmol (Zr)} \cdot \text{hr}$ であった。得られたプロピレン単独重合体を分析した結果、MFRが0.004g/10分、アイソタクチックペンタッド分率(I_5)が0.928、アイソタクチックトリアッド分率(I_3)が0.946、そして、プロピレン単独重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの2, 1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数およびプロピレンモノマーの1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合

【0174】<比較例1>

[rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロライドの合成] 特開平4-300887号公報に記載された方法により、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロライドを合成した。

【0175】[rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロライドを触媒に用いたプロピレン単独重合体の製造] SUS製オートクレーブにトルエン1L, メチルアルミノキサントルエン溶液(東ソーアクゾ社製「MMAO3A(商品名)」) ($Al/Zr=10,000$), rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド-トルエン溶液3ml ($0.42 \times 10^{-6} \text{ mol}$) を順に加え、30℃に加熱した。ここに0.3MPaの圧力でプロピレンを導入し、1時間重合を行った。重合後、ポリマーをろ過し、塩酸性メタノール1リットルで触媒成分を分解した。その後、ろ過、洗浄、乾燥を順に行いプロピレン単独重合体19.5gを得た。重合活性は、 $46 \text{ kg-ポリマー}/\text{mmol (Zr)} \cdot \text{hr}$ であった。得られたプロピレン単独重合体を分析した結果、MFRが0.53g/10分、アイソタクチックペンタッド分率(I_5)が0.945、アイソタクチックトリアッド分率(I_3)が0.961、そして、得られたプロピレン単独重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの2, 1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の

割合が、0.29mol%、プロピレンモノマーの1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が、検出下限値未満、即ち0.02mol%未満であり、Mwが $3.48 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 、Mw/Mnが1.9、融点が153.1℃であった。

【0176】<実施例2>

[rac-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル) ジルコニウムジクロライドを用いたプロピレン/エチレン共重合体の製造] 十分に窒素置換された内容積1.5Lのオートクレーブに、ヘキサンを900ml、トリイソブチルアルミニウム1mmolを加え、攪拌しながら70℃に昇温した後、エチレンをフィードして0.19MPaに加圧し、プロピレンをフィードして全圧を0.58MPaにした。その後、予め、メタロセン化合物として、実施例1で合成した、rac-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル) ジルコニウムジクロライドをZr原子当たり、0.001mmolと、メチルアルミノキサン(東ソーアクゾ(株)製:p-MAO)をAl原子量換算で0.3mmolとを10分間混合したメタロセン触媒をプロピレンにより圧入し、プロピレンを連続的にフィードして全圧を0.78MPaに保ちながら、10分間、70℃の一定圧力下で重合を行った。10分後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収、一定重量となるまで減圧乾燥器で乾燥して、3.4gのポリマーを得た。重合活性は $20.2 \text{ kg-ポリマー}/(\text{mmol-Zr} \cdot \text{h})$ で、得られたプロピレン/エチレン共重合体を分析したところ、エチレン単位の含有量は20.9重量%(28.4mol%)、アイソタクチックトリアッド分率(I_3)が0.899、2, 1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合、および1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合がいずれも、検出限界値未満、即ち、0.02mol%未満、極限粘度 $[\eta]$ は1.52dl/g、重量平均分子量(Mw)は156000、重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)に対する比(Mw/Mn)は2.24であった。

【0177】<実施例3>

[rac-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル) ジルコニウムジクロライドを用いた予備活性化メタロセン担持型触媒の製造] (1)メタロセン担持型触媒の製造
窒素ガスで置換した内容積500mlの攪拌機付きガラス製反応器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(濃度:3mol/リットル、商品名:PMAO、東ソーアクゾ社製)を89ml (Al原子換算で267mmol)、および架橋メタロセン化合物としてキラルなジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド 0.9

29mmolを投入し、25℃の温度で15分間攪拌保持して反応させメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物即ち、メタロセン触媒を得た。続いて、反応器に、予め減圧下、750℃の温度で8時間焼成した平均粒径51μmのシリカ (SYLOPOL (R) 948、グレース・デビソン社製) 6.7gを投入し、反応器の温度を110℃に昇温し、攪拌下に60分間保持して上記で得られた反応生成物とシリカとの接触反応を行い、前記メタロセン触媒が担持された粗製メタロセン担持型触媒を含むスラリーを得た。反応器の温度を-10℃に冷却後、反応器の温度を-10℃に維持したまま、n-ヘキサン250mlを投入して10分間攪拌した後、攪拌機を停止し、デカンテーションにより溶媒を分離した。引き続き、反応器の温度を-10℃に保持したまま、反応器にn-ヘキサン250mlを投入して5分間攪拌洗浄した後、攪拌機を停止し、デカンテーションにより洗浄溶媒を分離する洗浄操作を4回繰り返し、精製されたメタロセン担持型触媒を得た。さらに、n-ヘキサン250mlを反応器に投入し、該メタロセン担持型触媒を分散させてスラリーとした。

【0178】(2) 予備活性化メタロセン担持型触媒の製造

窒素ガスで置換した内容積500mlの攪拌機付きガラス製反応器に上記(1)で得たメタロセン担持型触媒とn-ヘキサンとのスラリーを移送し、反応器の温度を0℃に調節した。次いで、反応容器の温度を0℃に攪拌保持しながら、モル比10:1のプロピレン/水素混合ガスを300ml/分の供給速度で40分間供給して予備重合させ、生成したプロピレン単独重合体を該メタロセン担持型触媒に担持させた。反応混合物から、デカンテーションにより、使用したn-ヘキサン溶媒を分離した後、n-ヘキサン250mlを投入し5分間攪拌して予備活性化メタロセン担持型触媒を洗浄し、デカンテーションにて洗浄溶媒を分離する洗浄操作を5回繰り返した。次いでn-ヘキサン250mlを反応器に投入し、得られた予備活性化メタロセン担持型触媒をn-ヘキサンに分散させてスラリーとした。得られた予備活性化メタロセン担持型触媒とn-ヘキサンとのスラリーの溶媒を濾過分離後、25℃の温度で減圧下に乾燥し、固体粒子からなる予備活性化メタロセン担持型触媒を得た。得られた予備活性化メタロセン担持型触媒を分析し、メタロセン担持型触媒1g当たり何gのプロピレン重合体が担持されているか調べた。予備活性化前の担持型触媒1g当たり1gのプロピレン重合体が担持されていた。

【0179】[rac-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライドを用いた予備活性化メタロセン担持型触媒によるプロピレン単独重合体の製造]十分に窒素置換された内容積3リットルの横型気相反応器内を70℃に加熱し、ポリプロピレン粗粒150gおよびトリエ

チルアルミニウム0.5mmolを加え5分間85rpmで攪拌した。次いで、上記にて調製された予備活性化メタロセン担持型触媒を、予備活性化前の担持型触媒当たりで87mg加え、さらに、5分攪拌した。次いで、反応器内にプロピレンモノマーを供給し、反応圧力を2.3MPa (ゲージ圧)まで昇圧し、70℃および2.3MPa (ゲージ圧)の一定重合条件下で重合を行い、生成したプロピレン単独重合体量が300gとなった時点でモノマー供給を止め、大気圧まで落圧を行い、窒素気流下で反応器より300gの粉末状重合体を抜き出した。ついで、上記のポリプロピレン粗粒150gに代えて、抜き出し操作後に反応器に残った150gの粉末状重合体を用いる事以外は、上記のようにして、同様の重合を2回続けて行い、3回目の重合結果を用いて、重合活性の計算および得られたプロピレン単独重合体の分析を行った。重合時間は、それぞれ約1.5時間であった。上記の結果から、重合活性は、予備活性化前の担持型触媒1g当たり、1720g・ポリマー/g・触媒であった。また、得られたプロピレン単独重合体を分析したところ、重量平均分子量(Mw)が 2.05×10^5 g/mol、重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)に対する比(Mw/Mn)が2.4、MFRが6g/10分、融点が137℃、アイソタクチックペンタッド分率(I₅)が0.869、アイソタクチックトリアド分率(I₃)が0.906、そして、プロピレン単独重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの2,1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が0.36mol%、および、プロピレン単独重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの1,3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が0.18mol%であった。

【0180】<実施例4>

[rac-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライドを用いた予備活性化メタロセン担持型触媒によるプロピレン/エチレン共重合体の製造]反応器内に供給するモノマーを、プロピレン/エチレン混合モノマーとし、且つ、反応器内のエチレンモノマー濃度を2.8mol%とした以外は、実施例3と同様にしてプロピレン/エチレン共重合体を製造した。重合活性は、予備活性化前の担持型触媒1g当たり、2300g・ポリマー/g・触媒であった。得られたプロピレン/エチレン共重合体を分析したところ、重量平均分子量(Mw)が 2.01×10^5 g/mol、重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)に対する比(Mw/Mn)が2.5、MFRが6.6g/10分、エチレン単位の含有量が2.0重量%、融点が122℃、アイソタクチックトリアド分率(I₃)が0.913、そして、プロピレン/エチレン共重合体を構成しているプロピレン単位の

総モル数に対し、プロピレンモノマーの2, 1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が0.41mol%、および、プロピレン/エチレン共重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が、検出限界値未満、即ち、0.02mol%未満であった。

【0181】<実施例5>

[rac-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライドの合成]

(1) ジメチルビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)シランの合成

200mlのガラス製反応容器に、2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル 12g

(0.045mol)、イソシアン酸銅0.3g (2.5mmol)、THF 150mlを加え、ドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却した。ここに1.50mol/Lのn-ブチルリチウム-ヘキサン溶液30ml (0.045mol)を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら16時間攪拌した。再びドライアイス-メタノール浴で-50℃まで冷却し、ジメチルジクロシラン2.9g (0.022mol)を含むTHF溶液40mlを滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら16時間攪拌した。反応液に蒸留水を加え、分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄した。ここに無水硫酸ナトリウムを加え一晩放置し反応液を乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、ジメチルビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)シランの淡黄色液体11g (収率82%)を得た。

【0182】(2) rac-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライドの合成

100mlのガラス製反応容器に、ジメチルビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)シラン5.3g (8.8mmol)、ジエチルエーテル150mlを加え、ドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却した。ここに1.50mol/Lのn-ブチルリチウム-ヘキサン溶液12ml (18mmol)を滴下した。滴下後、室温に戻し16時間攪拌した。反応液の溶媒を20ml程度まで減圧濃縮し、トルエン200mlを加え、ドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム2.0g (8.6mmol)を加えた。その後、徐々に室温に戻しながら3日間攪拌した。反応溶液の一部でNMRを測定した結果、メソ体と思われるピークは確認されなかった。溶媒を減圧留去し、ジクロロメタン/ヘキサンで再結晶を行い、ジメチルシリレンビス(2-(2-

(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライドのラセミ体(純度99%以上)を黄橙色結晶として3.0g (収率45%)得た。

¹H-NMR値(CDCI₃) ラセミ体: δ 1.15 (s, 6H), δ 2.42 (s, 6H), δ 6.06 (d, 2H), δ 6.26 (d, 2H), δ 6.81 (dd, 2H), δ 6.93 (d, 2H), δ 7.03 (s, 2H), δ 7.31~δ 7.64 (m, 12H)。

【0183】[rac-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライドを触媒に用いたプロピレン単独重合体の製造] SUS製オートクレーブにトルエン1L、メチルアルミノキサートルエン溶液(東ソーアクゾ社製MMAO3A) (Al/Zr=10, 000), rac-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド-トルエン溶液3ml

(0.29x10⁻⁶mol)を順に加え、30℃に加熱した。ここに0.3MPaの圧力でプロピレンを導入し、1時間重合を行った。重合後、ポリマーをろ過し、塩酸性メタノール1リットルで触媒成分を分解した。その後、ろ過、洗浄、乾燥を順に行いプロピレン単独重合体32gを得た。重合活性は、110kg-ポリマー/mmole (Zr)・hrであった。得られたプロピレン単独重合体を分析した結果、MFRが0.03g/10分、アイソタクチックペンタッド分率(I₅)が0.973、アイソタクチックトリアド分率(I₃)が0.985、そして、プロピレン単独重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの2, 1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が、0.22mol%、および、プロピレン単独重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの1, 3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が、0.05mol%であり、Mwが7.33x10⁵g/mol、Mw/Mnが2.22、融点が159.1℃であった。

【0184】<実施例6>

[ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドの合成]

(1) ジメチルビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4, 5-ベンゾインデニル)シランの合成

200mlのガラス製反応容器に、2-(2-(5-メチル)-フリル)-4, 5-ベンゾインデニル 23g

(0.095mol)、1-メチルイミダゾール 0.

4ml (5.0mmol)、THF 150mlを加え、ドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却した。

ここに1.59mol/Lのn-ブチルリチウム-ヘキ

サン溶液60ml (0.095mol)を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら16時間攪拌した。再びドライアイス-メタノール浴で-50℃まで冷却し、ジメチルジクロロシラン6.1g (0.047mol)を含むTHF溶液50mlを滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら16時間攪拌した。反応液に蒸留水を加え、分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄した。ここに無水硫酸ナトリウムを加え一晩放置し反応液を乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、ジメチルビス

【0185】(2)ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドの合成

100mlのガラス製反応容器に、ジメチルビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)シラン5.1g (9.3mmol)、ジエチルエーテル180mlを加え、ドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却した。ここに1.59mol/Lのn-ブチルリチウム-ヘキサン溶液12ml (19mmol)を滴下した。滴下後、室温に戻し16時間攪拌した。反応液の溶媒を20ml程度まで減圧濃縮し、トルエン200mlを加え、ドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム2.2g (9.3mmol)を加えた。その後、徐々に室温に戻しながら16時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、ジクロロメタン/ヘキサンで再結晶を行い、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドのラセミ体(純度99%以上)を黄色結晶として0.5g (収率7.8%)を得た。

¹H-NMR値(CDC1₃) ラセミ体: δ1.14 (s, 6H), δ2.46 (s, 6H), δ6.13 (d, 2H), δ6.34 (d, 2H), δ6.87 (d, 2H), δ6.96 (d, 2H), δ7.40 (s, 2H), δ7.48~δ7.55 (m, 4H), δ7.72 (d, 2H), δ7.99 (d, 2H)。

【0186】[ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドを用いたプロピレン重合] SUS製オートクレーブにトルエン1L, メチルアルミノキサントルエン溶液(東ソーアクゾ社製MMAO3A) (Al/Zr=10,000), ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド-トルエン溶液3ml (0.28x10⁻³mol)を順に加え、30℃に加熱した。ここに0.3MPaの圧力でプロピレンを導入し、1時間重合を行った。重合後、ポリマーを

ろ過し、塩酸性メタノール1リットルで触媒成分を分解した。その後、ろ過、洗浄、乾燥を順に行いポリプロピレン6.9gを得た。重合活性は、25kg-ポリマー/mmole (Zr)・hrであった。得られたプロピレン単独重合体を分析した結果、MFRが0.04g/10分、アイソタクチックペンタッド分率(I₅)が0.930、アイソタクチックトリアッド分率(I₃)が0.9514、そして、プロピレン単独重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの2,1-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が、0.43mol%、および、プロピレン単独重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの1,3-挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が、検出限界未満、即ち、0.02mol%未満であり、Mwが8.97x10⁵g/mol、Mw/Mnが2.88、融点が150.2℃であった。

【0187】<実施例7>

[ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライドの合成]

(1)2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデンの合成

1000mlのガラス製反応容器に、2-フェニルフラン33g (0.23mol)、THF300mlを加えドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却した。ここに1.56mol/Lのn-ブチルリチウム-ヘキサン溶液147ml (0.23mol)を滴下した。滴下後、室温に戻し4時間攪拌した。再びドライアイス-メタノール浴で-70℃まで冷却し、2-インダノン30g (0.23mol)を含むTHF溶液100mlを滴下した。滴下後、室温に戻し16時間攪拌した。反応液をドライアイス-メタノール浴で-20℃まで冷却し、4N-塩酸100mlを滴下した。この反応液を、分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加え一晩放置し乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、そこにトルエン600mlとp-トルエンスルホン酸0.5g

(2.6mmol)を加え1時間加熱還流させた。この反応液を、分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加え一晩放置し乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、シリカゲルカラムで精製し、2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデンの無色針状結晶19g (収率31%)を得た。構造はNMRで確認した。

【0188】(2)ジメチルビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデニル)シランの合成
200mlのガラス製反応容器に、(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデン)19g (72mmol)、THF300mlを加え、ドライアイス-メタノ

ール浴で -70°C まで冷却した。ここに 1.56mol/L の n -ブチルリチウム-ヘキサン溶液 102ml

(0.15mol)を滴下した。滴下後、徐々に室温まで戻しながら 16 時間撹拌した。再びドライアイス-メタノール浴で -70°C まで冷却し、 1 -メチルイミダゾール 0.3ml (3.6mmol)を加え、さらにジメチルジクロロシラン 4.6g (36mmol)を含む THF 溶液 70ml を滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら 16 時間撹拌した。反応液に蒸留水を加え、分液ロートに移し食塩水で中性になるまで洗浄した。ここに無水硫酸ナトリウムを加え一晩放置し反応液を乾燥させた。無水硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を減圧留去して、ジクロロメタン/ヘキサンで再結晶を行いジメチルビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデニル)シランの淡黄色結晶 17g (収率 82%)を得た。

【0189】(3)ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライドの合成

500ml のガラス製反応容器に、ジメチルビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデニル)シラン 9.0g (17mmol)、トルエン 100ml 、ジエチルエーテル 150ml を加え、ドライアイス-メタノール浴で -70°C まで冷却した。ここに 1.56mol/L の n -ブチルリチウム-ヘキサン溶液 20ml (32mmol)を滴下した。滴下後、室温に戻し 16 時間撹拌した。反応液の溶媒を 20ml 程度まで減圧濃縮し、トルエン 300ml を加え、ドライアイス-メタノール浴で -70°C まで冷却した。そこに、四塩化ジルコニウム 3.7g (16mmol)を加えた。その後、徐々に室温に戻しながら一夜撹拌した。 1H-NMR で測定した結果、錯体化した時のラセミ/メソ比は $81/19$ であった。溶媒を減圧留去し、ジクロロメタン/ヘキサンで再結晶を行い、ラセミ体(純度 99% 以上) 2.2g (収率 19%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ 値(CDCl_3) ラセミ体: $\delta 1.12$ (s, 6H), $\delta 6.53$ (d, 2H), $\delta 6.73$ (t, 2H), $\delta 6.77$ (d, 2H), $\delta 6.97$ (d, 2H), $\delta 7.03$ (s, 2H), $\delta 7.32$ (t, 2H), $\delta 7.35$ (t, 2H), $\delta 7.45$ (t, 4H), $\delta 7.59$ (d, 2H), $\delta 7.74$ (d, 4H)。

【0190】[ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライドを触媒に用いたプロピレン単独重合体の製造] SUS製オートクレーブにトルエン 1L 、メチルアルミノキサン-トルエン溶液(東ソーアクゾ社製 MMAO3A)($\text{Al/Zr}=10,000$)、ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-フェニル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド-トルエン溶液 3

ml ($0.30 \times 10^{-3}\text{mol}$)を順に加え、 30°C に加熱した。ここに 0.3MPa の圧力でプロピレンを導入し、 1 時間重合を行った。重合後、ポリマーをろ過し、塩酸性メタノール 1 リットルで触媒成分を分解した。その後、ろ過、洗浄、乾燥を順に行いポリプロピレン 2.7g を得た。重合活性は、 $9\text{kg-ポリマー/mol(Zr) \cdot hr}$ であった。得られたプロピレン単独重合体を分析した結果、 MFR が 0.01g/10分 、アイソタクチックペンタッド分率(I_5)が 0.9354 、アイソタクチックトリアド分率(I_3)が 0.9541 、そして、プロピレン単独重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの $2,1$ -挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が、検出限界未満、即ち、 $0.02\text{mol}\%$ 未満であった。更に、プロピレン単独重合体を構成しているプロピレン単位の総モル数に対し、プロピレンモノマーの $1,3$ -挿入反応に起因するプロピレン単位のモル数の占める割合が、検出限界未満、即ち、 $0.02\text{mol}\%$ 未満であり、 Mw が $1.06 \times 10^6\text{g/mol}$ 、 Mw/Mn が 2.47 、融点が 149.7°C であった。

【0191】<実施例8>

[$\text{rac-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド}$ を用いた予備活性化メタロセン担持型触媒によるプロピレン/エチレン共重合体の製造]十分に窒素置換された内容積 1.5 リットルの反応器に、 0.5mmol のトリエチルアルミニウムおよび水素 1.35mmol 、液化プロピレン 800ml を仕込んだ後、 50°C に昇温し、安定させた。その際の反応器内の圧力は、 2.03MPa (ゲージ圧)であった。その後、反応器内の圧力が、仕込み前の圧力より、 0.1MPa 高くなるように、即ち、 2.13MPa (ゲージ圧)までエチレンをフィードし、反応器内の温度、圧力をさらに安定させた。その後、実施例3記載の方法に準じて調製された予備活性化メタロセン担持型触媒 84mg を 200ml の液化プロピレンに同伴されるようにして反応器内に供給することにより重合反応を開始し、 50°C で、 30 分間に渡り、プロピレンとエチレンの共重合を行った。その結果、 135g のプロピレン/エチレン共重合体を得られ、重合活性は、予備活性化前の担持型触媒 1g 当たり、 6430g-ポリマー/g-触媒 であった。得られたプロピレン/エチレン共重合体を分析したところ、 MFR が 1.4g/10分 、エチレン単位の含有量が 3.5 重量%、融点が 124°C であった。

【0192】

【発明の効果】本発明のメタロセン化合物を触媒に使用することで、高い重合活性で、高分子量かつ立体規則性が緻密に高度に制御されたオレフィン重合体を製造することができる。また、該メタロセン化合物は、安価な原

料を用い、少なく簡便な合成工程で、高い合成収率をも
って得ることができるという優れた特徴を有する。更
に、メソ体に対して、d l 体（ラセミ体）の生成量が遙

かに多いという特徴を有するので、特にラセミ体の製造
においてその製造コストを大幅に削減できる利点があ
る。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J028 AA01 AA01A AB00 AB00A
AB01 AB01A AC01 AC01A
AC06 AC08 AC09 AC10 AC10A
AC25 AC26 AC27 AC28A
BA00A BA00B BA01A BA01B
BA02A BA02B BA03A BA03B
BA04A BB00A BB00B BB01A
BB01B BB02A BB02B BB03A
BB03B BB04B BC12A BC12B
BC13A BC13B BC14B BC15B
BC16B BC19B BC25A BC25B
BC33A CA25A CA25C CA27A
CA27C CA28A CA28C CA29A
CA29C CA30A CA30C CB02C
CB94C DA01 DA02 DA03
DA04 DA05 DA08 DA09 DB03A
DB03B DB03C DB05A EA01
EB02 EB04 EB05 EB07 EB08
EB09 EB10 EB21 EC01 EC02
FA02 GA01 GA03 GA06 GA07
GA14 GA19 GB01 GB07
4J128 AA01 AB00 AB01 AC01 AC10
AC28 AD00 BA00A BA00B
BA01A BA01B BA02A BA02B
BA03A BA03B BA04A BB00A
BB00B BB01A BB01B BB02A
BB02B BB03A BB03B BB04B
BC12A BC12B BC13A BC13B
BC14B BC15B BC16B BC19B
BC25A BC25B BC33A CA25A
CA25C CA27A CA27C CA28A
CA28C CA29A CA29C CA30A
CA30C CB02C CB94C DA01
DA02 DA03 DA04 DA05 DA08
DA09 DB03A DB03B DB03C
DB05A EA01 EB02 EB04
EB05 EB07 EB08 EB09 EB10
EB21 EC01 EC02 FA02 GA01
GA03 GA06 GA07 GA14 GA19
GB01 GB07